

VALIDAREA metodei „Determinarea de urme de metale grele în apă prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv.”

Validarea metodei de „determinare de urme de metale grele în apă prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv” se referă la elementele: Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb. Determinările au fost făcute cu spectrometrul de masă ELAN DRC(e) seria AH nr. 11470609, produs de firma PerkinElmer. Certificatul de etalonare nr. 05.01-577/2007 emis de Institutul Național de Metrologie este anexat în copie prezentului raport.

Determinările necesare pentru validarea metodei au fost efectuate în perioada 01.10.2007 – 04.12.2007 de către dr. Adrian Pamula și dr. Cezara Voica din laboratorul de Spectrometrie de Masă, Cromatografie și Fizica Ionilor la Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice și Moleculare din Cluj – Napoca.

Au fost preparate 5 soluții de etalonare. S-a folosit soluția standard de calibrare multielement PerkinElmer Pure Plus (10μg/ml Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Ce, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Na, Ag, Sr, Tl, V, U, Zn) Numar de catalog N9300233, matrice 5% HNO₃, număr lot 30-157AS. Certificatul de calitate este atasat prezentei.

- S-au prelevat 2.5 cm³, utilizând o pipetă de 5 cm³. Această cantitate a fost diluată până la 250 cm³ cu apă ultra pură de 18.2 MΩcm (Millipore). A rezultat o soluție „primară”, intermediară de concentrație 100 μg/l.
- Din soluția primară s-au prelevat 50 cm³ cantitate care a fost diluată la 100 cm³ cu apă ultra pură de 18.2 MΩcm. A rezultat standardul nr 5. de concentrație 50 μg/l.
- Din soluția primară s-au prelevat 25 cm³ cantitate care a fost diluată la 100 cm³ cu apă ultra pură de 18.2 MΩcm. A rezultat standardul nr 4. de concentrație 25 μg/l.
- Din soluția primară s-au prelevat 10 cm³ cantitate care a fost diluată la 100 cm³ cu apă ultra pură de 18.2 MΩcm. A rezultat standardul nr 3. de concentrație 10 μg/l.
- Din soluția primară s-au prelevat 5 cm³ cantitate care a fost diluată la 100 cm³ cu apă ultra pură de 18.2 MΩcm. A rezultat standardul nr 2. de concentrație 5 μg/l.
- Din soluția primară s-au prelevat 1 cm³ cantitate care a fost diluată la 100 cm³ cu apă ultra pură de 18.2 MΩcm. A rezultat standardul nr 1. de concentrație 1 μg/l.

1) Domeniul de lucru și de linearitate

Cele 5 soluții au fost utilizate pentru ridicarea dreptelor de etalonare pentru cele 9 elemente care fac obiectul metodei propusă spre acreditare (Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb).

Dreptele de etalonare sunt stocate în memoria calculatorului sub forma unei relații liniare de forma $y=ax+b$. Pentru exemplificare anexăm dreptele de etalonare așa cum sunt afișate pe display-ul calculatorului. Domeniul de linearitate pentru metoda prezentată și pentru elementele luate în considerare este de 1 .. 50 μg/l

2) Limita minima de detecție

Pentru determinarea limitei de detecție 3SD s-a utilizat metoda elaborata de PerkinElmer (Estimating Instrument Detection Limits, ELAN Version 3.3, Software Guide pag.231). Metoda a fost aplicată pentru determinarea limitei de detecție pentru cele 9 elemente luate în considerare. S-a aspirat apă ultra pură de 18,2 MΩcm și s-au înregistrat intensitățile de semnal pentru blank. S-a aspirat o soluție de 10 μg/l Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb și s-au înregistrat intensitățile de semnal pentru probă. Limita de detecție se calculează după formula:

$$LD = 3 * SD_{blank} * conc_{proba} / [I_{proba} - I_{blank}]$$

Unde

SD_{blank} este abaterea standard pentru semnalul înregistrat pe blank pentru elementul studiat

$Conc_{proba}$ este concentrația probei în ng/l (ppt), în cazul nostru 10000.

I_{proba} , I_{blank} sunt intensitățile de semnal înregistrate pentru probă și blank respectiv.

LD este limita de detecție măsurată în ng/l (ppt)

În tabelul 1 sunt date valorile determinate pentru limita minimă de detecție

TABELUL 1. Limita de detecție (ng/l) pentru Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb

	I blank	I sample	RSD blank	SD blank	LD ng/l
Al	362	76595	1.943	7.034	2.8
Ba	74	233174	11.351	8.400	1.1
Cd	188	26380	3.255	6.119	7.0
Cr	13160	160547	0.679	89.356	18.2
Cu	132	102510	4.874	6.434	1.9
Ni	46	43261	12.617	5.804	4.0
Mn	757	222305	3.123	23.641	3.2
Zn	422	59494	2.159	9.111	4.6
Pb	167	104973	8.166	13.637	3.9

Limitele de detecție determinate sunt două ordine de mărime sub limitele de aplicare date în Tabelul 1 din Sandardul Român SR EN ISO 17294-2

3) Limitele de măsurare

a) Limita minimă de cuantificare

Având în vedere limitele de detecție, limita minimă de cuantificare este de ordinul zecilor de ng/l. S-a preparat o soluție etalon de 50 ng/l pentru Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb. Pentru aceasta s-a prelevat 1 cm³ din soluția de 5 μg/l, obținută așa cum s-a arătat mai sus și s-a completat până la 100 cm³ cu apă ultrapură de 18.2 MΩcm.

Pe această soluție s-au făcut între 10 și 20 de determinări de concentrație pentru elementele luate în considerare. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2.

TABELUL 2 Limita minimă de cuantificare. Măsurători efectuate pe o soluție de 0,050 μg/l Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb

	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Zn	Pb
1	0.053	0.051						0.089	
2	0.050	0.048						0.058	
3	0.052	0.045						0.050	
4	0.051	0.040						0.078	
5	0.048	0.047	0.051	0.043	0.035	0.052	0.049		0.049
6	0.049	0.034	0.052	0.055	0.049	0.048	0.048	0.036	0.045
7	0.048	0.061	0.044	0.042	0.052	0.051	0.048	0.065	0.052
8	0.051	0.066						0.084	
9	0.051	0.052						0.038	
10	0.053	0.086						0.064	
11	0.051	0.066						0.074	
12	0.050		0.057	0.054	0.059	0.051	0.056		0.067
13	0.059		0.055	0.045	0.058	0.052	0.053		0.057
14	0.051		0.058	0.045	0.050	0.059	0.060		0.083
15	0.051		0.055	0.056	0.050	0.057	0.060		0.083
16	0.049		0.059	0.046	0.051	0.057	0.060		0.076
17	0.049		0.057	0.036	0.049	0.054	0.059		0.075
18	0.047		0.061	0.045	0.048	0.057	0.061		0.067
19	0.050		0.055	0.052	0.048	0.058	0.060		0.062
20	0.051		0.053	0.051	0.040	0.056	0.056		0.054
media	0.051	0.054	0.055	0.048	0.049	0.054	0.056	0.064	0.064

SD	0.002	0.015	0.004	0.006	0.006	0.003	0.005	0.018	0.013
RSD(%)	4.835	26.972	7.789	12.261	12.817	6.120	8.708	28.766	19.546

b) Limita maximă de măsurare

Pentru determinarea limitei maxime de măsurare, s-a preparat o soluție de 1 mg/l Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb. Din soluția standard de calibrare multielement PerkinElmer Pure Plus menționată mai sus s-au prelevat 2.5 cm³ și s-a complexat până la 25 cm³ cu apă ultra pură de 18.2 MΩcm. Utilizând ca probă această soluție s-au făcut 10 determinări de concentrație pentru elementele luate în considerare. Rezultatele determinărilor sunt date în tabelul 3.

TABELUL 3. Limita maximă de măsurare. Măsurători efectuate pe o soluție de 1000 μg/l Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb

	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Zn	Pb
1	1023.806	1032.125	1020.955	1041.107	1028.670	1036.148	1044.196	1031.357	1044.514
2	1026.325	1035.735	1027.400	1033.109	1034.043	1040.650	1039.094	1035.547	1053.421
3	1022.961	1036.501	1030.019	1035.925	1043.158	1040.224	1036.407	1034.727	1039.933
4	1028.491	1037.349	1028.010	1033.941	1029.895	1033.456	1042.096	1035.088	1052.612
5	1034.652	1035.697	1032.931	1046.244	1040.898	1048.583	1051.847	1041.835	1040.849
6	1042.282	1043.479	1040.126	1041.278	1036.611	1049.819	1052.203	1035.907	1047.640
7	1032.518	1033.599	1024.119	1026.138	1027.763	1025.946	1034.409	1022.858	1051.190
8	1036.065	1043.503	1027.513	1034.967	1033.018	1029.770	1037.210	1032.092	1043.910
9	1034.860	1034.654	1021.031	1038.620	1040.198	1037.087	1036.536	1027.552	1046.783
10	1016.914	1033.380	1015.611	1021.577	1016.209	1013.190	1026.174	1012.784	1036.378
media	1029.887	1036.602	1026.772	1035.291	1033.046	1035.487	1040.017	1030.975	1045.723
SD	7.558	3.948	6.894	7.300	7.953	10.822	7.939	8.193	5.684
RSD(%)	0.734	0.381	0.671	0.705	0.770	1.045	0.763	0.795	0.544

4) Adecvarea domeniului de măsurare

Domeniul de măsurare acoperă domeniul de aplicare menționat în Standardul Român SR EN ISO 17294-2, paragraful 1 și tabelul 1.

ESTIMAREA PRECIZIEI

5) Repetabilitatea

S-a măsurat concentrația de Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb în 10 replici ale aceleiași probe. Proba a fost prelevată din Râul Someș, la intrarea în municipiul Cluj-Napoca. Data prelevării 07.11.2007. Proba a fost prelevată într-un recipient din PFA spălat în prealabil cu o soluție 5% HNO₃ (Reactiv Merck, certificat de calitate anexat prezentei) și cu apa ultra pură de 18.2 MΩcm. Înainte de prelevare recipientul a fost umplut și golit, de două ori, cu apă din râul Someș. După prelevare, proba a fost filtrată (hârtie de filtru bandă albastră) și acidifiată pentru stabilizare cu 1 cm³ HNO₃ la 100 cm³ apă. Din această probă au fost pregătite în acest fel 10 fiole a 50 cm³. Rezultatele măsurătorilor sunt date în tabelul 4

TABELUL 4. Concentrațiile (μg/l) de Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb într-o probă de apă din râul Someș

Nr.	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Zn	Pb
1	125.222	21.873	0.064	2.442	6.715	2.528	10.533	16.462	1.245
2	125.337	21.948	0.068	2.480	6.765	2.540	10.445	16.538	1.246
3	124.361	21.892	0.062	2.413	6.736	2.532	10.462	16.480	1.237
4	125.633	21.889	0.063	2.434	6.725	2.527	10.598	16.499	1.259
5	125.847	21.880	0.064	2.511	6.732	2.540	10.621	16.520	1.292

6	123.687	21.915	0.069	2.260	6.734	2.540	10.611	16.534	1.282
7	126.395	21.893	0.063	2.430	6.743	2.549	10.597	16.550	1.295
8	128.084	21.867	0.065	2.588	6.752	2.548	10.666	16.570	1.323
9	125.495	22.084	0.074	2.462	6.833	2.572	10.750	13.667	1.338
10	124.912	22.249	0.071	2.668	7.016	2.605	10.793	16.884	1.368
Media	125.497	21.949	0.066	2.469	6.775	2.548	10.608	16.270	1.289
SD	1.186	0.123	0.004	0.109	0.091	0.024	0.111	0.922	0.044
RSD	0.945	0.561	6.035	4.396	1.341	0.936	1.050	5.670	3.401

Valorile abaterii standard observata pentru cele 10 determinări sunt sub valoarea menționată în SR EN ISO 17294-2 tabelul 5 „date de fidelitate pentru matrice apă de suprafață”

6) Repetabilitate intermediară

Utilizând cele 5 soluții etalon preparate așa cum s-a arătat mai sus, s-a efectuat în zile diferite, de către doi operatori, determinarea concentrației elementelor Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb într-o soluție de compoziție cunoscută și anume 10 µg/l din cei 9 analiți menționați. Rezultatele obținute sunt date în tabelul 5

TABELUL 5. Cncontrațiaeelementelor Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb într-o soluție de compoziție cunoscută și anume 10 µg/l

	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Zn	Pb
27.10.07	9.810	9.665	9.756	10.080	9.777	9.652	9.702	9.924	9.531
29.10.07	9.707	9.749	9.780	10.042	9.782	9.761	9.738	9.947	9.505
30.10.07	9.511	9.820	9.814	10.327	9.791	9.865	9.802	9.941	9.767
01.11.07	11.855	9.920	9.826	12.786	9.895	9.771	9.670	9.939	10.422
07.11.07	10.768	10.121	9.952	12.041	10.003	9.935	9.828	9.894	10.058
08.11.07	10.252	9.893	9.952	12.170	10.091	10.090	10.047	10.034	9.828
10.11.07	9.846	9.974	9.815	9.875	9.928	9.890	9.841	10.419	10.106
12.11.07	9.767	9.910	9.744	9.907	9.924	9.858	9.787	10.371	10.118
13.11.07	9.830	9.912	9.764	9.884	9.858	9.842	9.843	10.364	10.088
15.11.07	8.035	8.995	9.842	10.172	8.462	9.987	10.112	10.705	10.395
16.11.07	9.748	10.061	10.101	10.164	9.843	9.864	10.358	10.523	10.019
17.11.07	9.748	10.073	10.082	10.146	9.874	9.880	10.329	10.475	10.013
18.11.07	9.744	10.132	10.105	10.154	9.932	9.873	10.343	10.507	9.996
19.11.07	9.974	10.015	9.870	9.950	10.025	9.975	9.949	10.449	10.239
20.11.07	9.869	9.981	9.779	9.914	9.946	9.865	9.876	10.391	10.110
21.11.07	9.774	10.100	10.142	10.208	9.925	9.924	10.343	10.589	10.069
22.11.07	9.868	9.924	9.801	9.925	9.939	9.932	9.881	10.421	10.069
23.11.07	9.747	9.966	9.761	9.837	9.910	9.855	9.826	10.354	10.112
24.11.07	9.760	10.025	10.079	10.146	9.888	9.892	10.306	10.500	9.976
25.11.07	9.792	10.084	10.092	10.264	9.921	9.937	10.396	10.386	10.056
26.11.07	9.710	10.025	10.063	10.104	9.862	9.837	10.298	10.450	9.926
Media	9.863	9.921	9.910	10.386	9.837	9.880	10.013	10.313	10.019
SD	0.654	0.244	0.145	0.835	0.324	0.089	0.256	0.252	0.225
RSD (%)	6.631	2.457	1.460	8.044	3.296	0.902	2.561	2.442	2.246
BIAS (%)	1.374	0.788	0.895	3.855	1.630	1.198	0.131	3.135	0.192

Abaterea standard calculată dintr-un set de 21 de determinări este sub limita menționată în tabelul 5 „date de fidelitate pentru matrice apă de suprafață” din standardul SR EN ISO 17294-2

7) Acuratețe

Considerând valoarea adevărată a concentrației analiților de 10 µg/l, a fost calculat biasul pentru elementele luate în considerare, pentru concentrații de ordinul de mărime 10 µg/l. Valorile obținute sunt listate în tabelul 5.

ESTIMAREA INCERTITUDINII DE MĂSURARE

1) Componenta de tip A a incertitudinii de măsurare.

Această componentă a incertitudinii se evaluează pe baza rezultatelor obținute prin repetarea determinării pe aceeași probă. S-a folosit o soluție de 10 µg/l Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, Pb preparată așa cum s-a arătat mai sus. Rezultatele măsurătorilor sunt date în tabelul 6

TABELUL 6 Rezultatele obținute pentru concentrațiile măsurate pe o soluție de 10 µg/l

	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Zn	Pb
1	9.753	10.049	10.106	10.143	9.834	9.901	10.387	10.531	10.027
2	9.767	10.097	10.102	10.211	9.851	9.873	10.347	10.466	10.026
3	9.781	10.057	10.114	10.128	9.879	9.877	10.348	10.549	9.982
4	9.757	10.050	10.087	10.097	9.845	9.849	10.329	10.442	9.999
5	9.784	10.101	10.108	10.180	9.895	9.932	10.362	10.566	9.994
6	9.857	10.158	10.210	10.206	9.969	9.937	10.428	10.559	10.050
7	9.839	10.141	10.131	10.194	9.877	9.851	10.385	10.518	10.079
8	9.770	10.223	10.284	10.223	9.994	9.946	10.377	10.595	10.080
9	9.838	10.220	10.241	10.248	9.936	9.879	10.437	10.591	10.099
10	9.787	10.218	10.291	10.247	9.990	9.986	10.488	10.644	10.140
Media	9.793	10.131	10.167	10.188	9.907	9.903	10.389	10.546	10.048
SD	0.037	0.071	0.080	0.051	0.061	0.045	0.049	0.060	0.051
RSD (%)	0.382	0.703	0.792	0.498	0.614	0.458	0.471	0.573	0.510

2) Componenta de tip B a incertitudinii de măsurare.

Această componentă se estimează utilizând certificatul de etalonare al spectrometrului de masă cu plasmă cuplată inductiv PerkinElmer ELAN DRC(e) (certificat de etalonare Nr. 05.01-557/2007 eliberat de Biroul Român de Metrologie Legală, Institutul Național de Metrologie, la 29.08.2007) Certificatul de etalonare este atașat prezentei.

În tabelul 7 sunt trecute valorile estimate ale incertitudinii de tip B așa cum rezultă din valorile incertitudinii extinse pentru cele 9 elemente luate în considerare, la concentrația de 10 µg/l, cu un factor k=2 (nivel de încredere 95%)

TABELUL 7 Valorile estimate ale incertitudinii de tip B

	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Zn	Pb
Incertitudinea extinsă de măsurare µg/l	0.7	1.0	1.0	0.7	0.7	1.0	1.0	0.6	0.8
Incertitudinea de tip B	0.35	0.5	0.5	0.35	0.35	0.5	0.5	0.3	0.4

3) Incertitudinea compusă

$$U_c = \sqrt{U_A^2 + U_B^2}$$

În tabelul 8 sunt trecute valorile acestei mărimi pentru elementele luate în considerare

TABELUL 8 Incertitudinea compusă

	Al	Ba	Cd	Cr	Cu	Ni	Mn	Zn	Pb
Incertitudinea compusă $\mu\text{g/l}$	0.35	0.51	0.51	0.35	0.36	0.50	0.50	0.31	0.40
Incertitudinea extinsă $k=2, \mu\text{g/l}$	0.7	1.02	1.02	0.7	0.72	1.0	1.0	0.62	0.8

Valorile parametrilor determinați prin măsurătorile descrise în prezentul raport se încadrează în specificațiile SR EN ISO 17294-2.

05.12.2007

Intocmit:

Dr. Adrian Pamula