

**ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ
ΚΑΙ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΜΕΤΑΛΛΩΝ
ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ICP-MS**

Ε. ΔΟΙΖΟΥ, Γ.ΚΥΡΙΑΚΟΥ, Μ.ΑΛΕΤΡΑΡΗ, ΣΤΕΛΛΑ ΚΑΝΝΑ-ΜΙΧΑΗΛΙΔΟΥ

ΓΕΝΙΚΟ ΧΗΜΕΙΟ ΤΟΥ ΚΡΑΤΟΥΣ, ΚΙΜΩΝΟΣ 44, 1451 ΛΕΥΚΩΣΙΑ, ΚΥΠΡΟΣ

Email : eloizou@sgl.moh.gov.cy

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ που αφορά την ποιότητα του Νερού Ανθρώπινης Κατανάλωσης έχει ενσωματωθεί στην Κυπριακή Νομοθεσία το 2001 (Νόμος Ν.87(Ι)/2001. Το Γενικό Χημείο του Κράτους ως το επίσημο εργαστήριο ελέγχου εφαρμόζει ένα εθνικό πρόγραμμα παρακολούθησης ώστε να διασφαλίζεται η ποιότητα του πόσιμου νερού. Ο έλεγχος περιλαμβάνει Δίκτυα Υδατοπρομήθειας, νερά γεωτρήσεων για σκοπούς ύδρευσης, εμφιαλωμένα νερά, καθώς επίσης βυτιοφόρα και κεραμοδέκτες. Οι απαιτήσεις της Οδηγίας όσον αφορά τον προσδιορισμό των μετάλλων στα πόσιμα νερά μπορούν να ικανοποιηθούν με τη χρήση Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος σε συνδυασμό με Φασματογράφο Μάζας (ICP-MS). Η τεχνική αυτή αποτελεί ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για την μέτρηση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων μετάλλων (επίπεδα ng/L, µg/L) με μεγάλη ακρίβεια και πιστότητα. Σύμφωνα με την πιο πάνω Οδηγία απαιτείται υψηλή ακρίβεια και πιστότητα όπως επίσης και πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης των παραμέτρων οι οποίες ελέγχονται. Μεταξύ των παραμέτρων για τις οποίες καθορίζονται συγκεκριμένα χαρακτηριστικά επιδόσεων, είναι και τα βαρέα μέταλλα.

Η μέτρηση των μετάλλων (Pb, Cr, Ni, Cd, Hg, As, Se, Sb, Mn, Cu, Fe, Al και B) στα πόσιμα νερά πραγματοποιείται με ICP-MS. Από τα αποτελέσματα του ελέγχου αυτού προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων τόσο στα πόσιμα όσο και στα εμφιαλωμένα νερά ήταν πολύ πιο κάτω των αποδεκτών νομοθετικών ορίων και στις πλείστες περιπτώσεις ήταν μικρότερες του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου. Εξαίρεση υπήρξε στην περίπτωση νερού προερχόμενου από ψύκτες 3 συγκεκριμένων εταιρειών στο οποίο ανιχνεύθηκαν ψηλές συγκεντρώσεις νικελίου (24 - 408 µg/L). Το πρόβλημα παρουσιάστηκε τον Ιούνιο του 2008 και λήφθηκαν τα κατάλληλα μέτρα από τις αρμόδιες αρχές. Η μετανάστευση νικελίου στο νερό ίσως να οφείλεται σε κακή κατασκευή ή/και τη χρήση ακατάλληλων υλικών στην κατασκευή των ψυκτών. Στα πλαίσια της διερεύνησης του περιστατικού αυτού αναλύθηκαν 57 δείγματα νερού προερχόμενα από ψύκτες 23 διαφορετικών εταιρειών για τυχόν παρουσία των μετάλλων Pb, Cr, Ni, Cd, , As, Se, Sb.

Στην παρούσα εργασία θα παρουσιαστούν τα στοιχεία της επικύρωσης της μεθόδου προσδιορισμού των μετάλλων στα πόσιμα νερά με ICP-MS, έτσι όπως πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικών Αναλύσεων Νερών του ΓΧΚ το οποίο είναι διαπιστευμένο από το 2002 σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό Πρότυπο CYS ISO/IEC 17025:2005 σε αρκετές μεθόδους που αφορούν τα πόσιμα νερά.

ABSTRACT

The Drinking Water Directive 98/83/EC concerning the drinking water quality, has been harmonized into national Law of Cyprus (Law 87(I)/2001) since 2001.

The State General Laboratory as the official control laboratory implements a national monitoring program in order to ensure that the drinking water quality satisfies the requirements of this directive. The quality control is implemented on all water supplied for human consumption either by distribution networks, vending machines, mobile water containers, bottled water as well as ground water intended for human consumption.

The determination of metals in potable water by Inductively Coupled Plasma –Mass Spectroscopy (ICP-MS) is successfully satisfied the directives requirements. This method provides a very powerful tool for the measurement of metals at very low concentrations(such as ng/L or µg/L

levels) with a high accuracy and precision . The measurement of metals in drinking water (Pb, Cd, Cr, Ni, As, Se, Sb, Hg, Mn, Cu, Fe, Al ,B) in our laboratory is performed by means of ICP-MS. The results obtained indicates that metals concentration in potable water examined by far , were far below the acceptable legal limits and even below the relevant detection limits. An exception, was the case of high Ni concentrations (24-408 ppb) observed in water samples taken from cooling dispensers of three particular brand names. The incident took place in June 2008 and remedial actions were taken immediately. The investigation of that incident involved the analysis of 57 of water samples collected from 23 different trade marks cooling dispensers, for the determination of Pb, Cd, Cr, Ni, As, Se, Mn, Cu and Sb. The reason for the migration of nickel into water , was attributed to the use of inappropriate materials or/and process of the production of the three specific brands of cooling machines.

The present paper will demonstrate the steps undertaken by the General Water Analysis Laboratory for the validation of the ICP-MS method used for the determination of metals in water . The Lab is accredited since 2002 according to the European Standard EN ISO/IEC 17025:2005 .

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σχεδόν όλες οι αναπτυγμένες χώρες εφαρμόζουν προγράμματα ελέγχου και νομοθεσίες ώστε να διασφαλίζεται η ποιότητα του πόσιμου νερού. Στην Κύπρο – όπως και στις υπόλοιπες χώρες της Ευρώπης- ο έλεγχος αυτός βασίζεται στην Οδηγία 98/83/EK η οποία έχει ενσωματωθεί στην Κυπριακή Νομοθεσία το 2001 (Νόμος Ν.87(Ι)/2001)[1]. Σύμφωνα με την νομοθεσία αυτή , η Αρμόδια Αρχή για τον επίσημο έλεγχο του πόσιμου νερού είναι το Υπουργείο Υγείας με τα δύο τμήματα του : α) το Γενικό Χημείο του Κράτους(ΓΧΚ) όσον αφορά τον εργαστηριακό έλεγχο και σχεδιασμό προγραμμάτων ελέγχου και παρακολούθησης του πόσιμου νερού, όπως επίσης και την σχετική αξιολόγηση/εκτίμηση των αποτελεσμάτων β) τις Υγειονομικές Υπηρεσίες (ΥΥ) των Ιατρικών Υπηρεσιών και Υπηρεσιών Δημόσιας Υγείας για τις δειγματοληψίες,, τις επιθεωρήσεις και την εφαρμογή της σχετικής νομοθεσίας.

Στα πλαίσια των πιο πάνω αρμοδιοτήτων του – όσον αφορά το πόσιμο νερό-το ΓΧΚ ελέγχει τα Δίκτυα Υδατοπρομήθειας, τα νερά γεωτρήσεων για σκοπούς ύδρευσης, τα εμφιαλωμένα νερά, καθώς επίσης τα βυτιοφόρα και τους κερματοδέκτες. Από τα αποτελέσματα του ελέγχου αυτού για το 2008 δεν προέκυψε οποιαδήποτε υπέρβαση του νομοθετικού ορίου των μετάλλων τόσο στα πόσιμα όσο και στα εμφιαλωμένα νερά .Στις πλείστες περιπτώσεις οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ήταν μικρότερες του ορίου ποσοτικού προσδιορισμού της μεθόδου. Εξάιρεση υπήρξε στην περίπτωση νερού προερχόμενου από ψύκτες 3 συγκεκριμένων εταιρειών (του εξωτερικού) στο οποίο ανιχνεύθηκαν ψηλές συγκεντρώσεις Νικελίου (24 - 408 μg/L).Το πρόβλημα παρουσιάστηκε τον Ιούνιο του 2008 και λήφθηκαν άμεσα τα κατάλληλα διορθωτικά μέτρα από τις αρμόδιες αρχές. Στα πλαίσια της διερεύνησης του περιστατικού αυτού αναλύθηκαν 57 δείγματα νερού προερχόμενα από ψύκτες 23 διαφορετικών εταιρειών για τυχόν παρουσία των μετάλλων Pb, Cr, Ni, Cd, , As, Se, Sb. Η μετανάστευση Νικελίου στο νερό οφειλόταν σε κακή κατασκευή ή/και τη χρήση ακατάλληλων υλικών στην κατασκευή των ψυκτών.

Ο περί της Ποιότητας του Νερού Ανθρώπινης Κατανάλωσης (Παρακολούθηση και Έλεγχος) Νόμος του 2001 (Οδηγία 98/83/EK) απαιτεί υψηλή ακρίβεια, πιστότητα και ευαισθησία των παραμέτρων οι οποίες ελέγχονται. Μεταξύ των παραμέτρων για τις οποίες καθορίζονται συγκεκριμένα χαρακτηριστικά επιδόσεων, είναι και τα βαρέα μέταλλα. Με την τεχνική της φασματομετρίας μάζας σε συνδυασμό με Επαγωγικά Συνεζευγμένο Πλάσμα (ICP-MS) - η οποία εφαρμόζεται στο Γενικό Χημείο της Κύπρου- οι απαιτήσεις αυτές ικανοποιούνται .Η τεχνική αυτή βασίζεται στην ατομοποίηση και ιονισμό των μετάλλων του δείγματος τα οποία ακολούθως θραυσματοποιούνται στον αναλυτή μάζας και ταυτοποιούνται βάσει του χαρακτηριστικού m/z ισοτόπων των μετάλλων. Τα ισότοπα αυτά προσδιορίζονται ποσοτικά από την ένταση της συγκεκριμένης κορυφής στο φάσμα μαζών η οποία είναι ανάλογη με την συγκέντρωση του συγκεκριμένου ισοτόπου στο δείγμα. Η τεχνική ICP-MS αποτελεί ένα πολύ ισχυρό εργαλείο για την ταυτόχρονη μέτρηση πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων μετάλλων (επίπεδα ng/L, μg/L) με μεγάλη ακρίβεια και πιστότητα.

Επικύρωση είναι η διαδικασία κατά την οποία προσδιορίζονται τα χαρακτηριστικά ποιότητας μίας μεθόδου, προκειμένου να εκτιμηθεί εάν η μέθοδος είναι κατάλληλη για το σκοπό για τον οποίο προορίζεται (fitness for purpose). Δηλαδή το ίδιο το εργαστήριο θέτει στόχους για την επιθυμητή ακρίβεια των αποτελεσμάτων που θέλει να παράγει, επιλέγει το κατάλληλο αναλυτικό σύστημα, σχεδιάζει το κατάλληλο πρόγραμμα ποιοτικού ελέγχου και στην συνέχεια το εφαρμόζει σε συστηματική βάση. Για να διασφαλισθεί η αξιοπιστία των αναλυτικών δεδομένων που προκύπτουν από χημικές δοκιμές και χρησιμοποιούνται ως βάση για τη λήψη σημαντικών αποφάσεων, αλλά και για να είναι εφικτή η αμοιβαία -μεταξύ διαφορετικών κρατών- αναγνώριση των δοκιμών αυτών στα πλαίσια του διεθνούς εμπορίου, απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η χρήση επικυρωμένων μεθόδων ανάλυσης από τα διαπιστευμένα εργαστήρια.

Η επικύρωση των μεθόδων προσδιορισμού περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των παραμέτρων που προβλέπονται γενικά για τις μεθόδους ποσοτικοποίησης (ορθότητα, πιστότητα, όριο ανίχνευσης ή /και ποσοτικού προσδιορισμού, αξιολόγηση της καταλληλότητας της καμπύλης βαθμονόμησης , εκτίμηση της αβεβαιότητας)

Η επικυρωμένη μέθοδος προσδιορισμού αφορά τα μέταλλα Pb, Cd, Cr, Ni και Βόριο και έχει διαπιστευτεί τον Απρίλιο του 2008 από το Ελληνικό Συμβούλιο Διαπίστευσης (ΕΣΥΔ). Στην εργασία αυτή παρουσιάζεται η πορεία και τα αποτελέσματα της επικύρωσης της μεθόδου ICP/MS για τον προσδιορισμό των πιο πάνω μετάλλων σε πόσιμα και εμφιαλωμένα νερά. Η παρούσα εργασία βασίζεται στην επίσημη μέθοδο ΑΡΗΑ 3125 Β [4] και εφαρμόζεται στο Εργαστήριο Γενικών Αναλύσεων των Νερών του Γ.Χ.Κ για τον εντοπισμό των υπερβάσεων των νομοθετικών ορίων που καθορίζονται στην Νομοθεσία που αφορά την ποιότητα του Πόσιμου νερού Ν.87(Ι)/2001. Σημειώνεται ότι με την συγκεκριμένη μέθοδο προσδιορίζονται και τα εξής μέταλλα : As, Se, Sb, Hg, Cu, Mn, Al και Fe.

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα νομοθετικά όρια των μετάλλων στα πόσιμα νερά , το μετρούμενο ισότοπο και το όριο προσδιορισμού της μεθόδου (LOQ)

Πίνακας 1: Νομοθετικά Όρια των μετάλλων στα νερά και Όρια Προσδιορισμού

Μέταλλο	Ισότοπο	Νομοθετικό Όριο Ν.87(Ι)/2001 (µg/L)	Όριο Προσδιορισμού (µg/L)
Μόλυβδος (Pb)	208	25	1
Κάδμιο (Cd)	111	5	0.5
Χρόμιο (Cr)	52	50	1
Νικέλιο (Ni)	60	20	1
Αρσενικό (As)	75	10	1
Σελήνιο (Se)	82	10	1
Αντιμόνιο (Sb)	121	5	2
Χαλκός (Cu)	63	2000	2
Μαγγάνιο (Mn)	55	50	10
Σίδηρος (Fe)	56	200	10
Αργίλιο (Al)	27	200	10
Υδράργυρος (Hg)	202	1	0.2
Βόριο(B)	11	1000	50

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Αντιδραστήρια- Πρότυπες ουσίες

Νιτρικό Οξύ πυκνό 65% (Merck,Suprapur)

Tuning Solution Agilent 1 ppb (Co,Ce,Ti,Y,Li)

Πυκνά πρότυπα διαλύματα μετάλλων 1000 mg/L ,Spectrosol grade (Merck, BDH)

Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς TM 28.3 (της εταιρείας NWRI) και ERM CA022a (της εταιρείας LGC)

ICP-multielement standard solution IVκαι ICP-multielement standard solution XIII (Merck

Προετοιμασία του Δείγματος

Τα δείγματα οξυνίζονται και αναλύονται ως έχουν εφόσον η θολερότητα τους είναι < 1 NTU. Αν η θολερότητα είναι >1 NTU τότε το δείγμα φιλτράρεται με φίλτρο 0.45 μm (ICMillex-LH) πριν τη μέτρηση του.

Παρασκευή Προτύπων Διαλυμάτων

(i.) Πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης :

Από τα πυκνά πρότυπα διαλύματα των μετάλλων Pb, Cd, Cr, Ni συγκ/σης 1000 mg/L προκύπτουν με κατάλληλη αραιώση τα μικτά πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης συγκέντρωσης 0.5 έως 100 μg/L.

Για την μέτρηση του Βορίου παρασκευάζονται ξεχωριστά πρότυπα διαλύματα με εύρος συγκεντρώσεων από 0.5 mg/L έως 2 mg/L, από το πυκνό πρότυπο διάλυμα Βορίου συγκ/σης 1000 mg/L.

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων βαθμονόμησης

Πίνακας 2 : Πρότυπα Διαλύματα Βαθμονόμησης

Μέταλλο	MIX I (μg/L)	MIX II (μg/L)	MIX III (μg/L)	MIX IV (μg/L)	MIX V (μg/L)
Pb	5	10	20	50	100
Cd	0.5	1	2	5	10
Cr	5	10	20	50	100
Ni	5	10	20	50	100

(ii.) Πρότυπο διάλυμα ελέγχου καμπύλης βαθμονόμησης

Παρασκευάζεται με κατάλληλη αραιώση από το ICP-multielement standard solution IV και έχει συγκέντρωση για Pb, Cr, Ni :10 μg/L ενώ για το Cd : 2,5μg/L. Χρησιμοποιείται για την επαλήθευση της καμπύλης βαθμονόμησης (verification) κατά την διάρκεια της μέτρησης.

Μέτρηση Δειγμάτων

Χρησιμοποιήθηκε το σύστημα Agilent 7500ce ICP-MS με Micromist glass concentric nebulizer και εφοδιασμένο με αυτόματο δειγματολήπτη.

Αρχικά ελέγχεται η καταλληλότητα του συστήματος με την ανάλυση του tuning solution. Οι συνθήκες του πλάσματος, του ανιχνευτή και του αναλυτή μάζας στο **normal mode** ρυθμίζονται έτσι ώστε να υπάρχει υψηλή ευαισθησία και απόκριση για τις ακόλουθες μάζες : $Li^7 > 3000$, $Y^{89} > 8000$, $Tl^{205} > 4000$ που περιέχονται στο tuning solution , καθώς επίσης και χαμηλό background. Οι παράμετροι μέτρησης του ICP-MS παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 .

Πίνακας 3 : Παράμετροι Μέτρησης του ICP-MS

Plasma Parameters	Ion Lenses	ORS	Quadrupole
RF Power (1500-1550W)	Extract 1 1-5 V	Cell Entrance -22V	QP Bias -3V
RF Matching	Extract 2 -150- (-120V)	Cell Exit -22V	
Sample Depth 8mm	Omega Bias -20V	Octopole RF	
Torch-H	Omega Lens 2,5V	Octopole Bias -6V	
Torch-V	QP Focus 3V		
Carrier Gas: 1,05 l/ml			
Makeup Gas: 0-0,3 l/min			
Peripump: 0,1rps			
S/C Temp: 2 °C			

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Για την επικύρωση της μεθόδου ελέγχθηκαν τα εξής η καταλληλότητα της καμπύλης βαθμονόμησης , ορθότητα , πιστότητα , αναπαραγωγιμότητα, όρια ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού , καθώς και εκτίμηση της αβεβαιότητας.

α) Αξιολόγηση της Καταλληλότητας της καμπύλης βαθμονόμησης

Η γραμμικότητα ελέγχθηκε στην περιοχή συγκεντρώσεων από 5 έως 100 µg/L για τα μέταλλα Pb, Cr, Ni, ενώ για το Cd από 0,5 έως 5 µg/L. Το κριτήριο αποδοχής της γραμμικότητας, δηλ. ο συντελεστής συµμεταβολής $r^2 > 0.995$ ικανοποιείται και για τα 4 μέταλλα στις αντίστοιχες καμπύλες βαθμονόμησης.

β) Εκτίμηση της Πιστότητας

- Η επαναληψιµότητα της µεθόδου ελέγχθηκε µε εµβολιασµένα δείγµατα πόσιµου νερού για κάθε ένα προσδιοριζόµενο µέταλλο (Pb, Cr, Ni, Cd) τα οποία αντιπροσωπεύουν τρία διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης, από τον ίδιο αναλυτή, µε την ίδια συσκευή, µε εξαπλά δείγµατα, την ίδια µέρα. Η µέση ανάκτηση στα διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης κυµάνθηκε από 86,7% έως 107,7% και οι τιµές της %RSDr ήταν µικρότερες από 20% (Πίνακας 4) και εποµένως ικανοποιούνται τα κριτήρια αποδοχής της Τυποποιηµένης Διαδικασίας Λειτουργίας του ΓΧΚ (ΤΔΛ 00 07 01:Επικύρωση Μεθόδων)[2].

- Η εκτίµηση της ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιµότητας υπολογίστηκε από τις παραµέτρους της τυπικής απόκλισης (S_L), της αναπαραγωγιµότητας (R_L), και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD_{RL}). Έγινε εξαπλή ανάλυση εµβολιασµένου δείγµατος σε επίπεδα συγκέντρωσης Pb, Cr, Ni :10 ppb και Cd :1 ppb για τα τέσσερα μέταλλα από τον ίδιο αναλυτή, στην ίδια συσκευή, στο ίδιο εργαστήριο, διαφορετική µέρα.

Πίνακας 4: Ανάκτηση, επαναληψιµότητα, αναπαραγωγιµότητα της µεθόδου

Μέταλλο	Επι.Εµβ (µg/L)	Ανάκτηση (%)	RSDr (%)	Επι.Εµβ (µg/L)	Ανάκτηση (%)	RSDr (%)	Επι.Εµβ (µg/L)	Ανάκτηση (%)	RSDr (%)
Pb	5	92,4	1,0	10	90,6	7,1	20	101,7	2,1
Cd	1	96,7	5,4	2	89,2	1,4	5	86,7	2,1
Cr	5	107,7	0,7	10	100,0	1,4	20	96,3	0,4
Ni	5	95,0	1,9	10	98,7	1,8	20	94,3	0,4

γ) Εκτίμηση της Ορθότητας

Η ορθότητα της µεθόδου ελέγχθηκε µε εξαπλή ανάλυση Πιστοποιηµένου Υλικού Αναφοράς. Για να είναι αποδεκτή η ορθότητα, σύµφωνα µε την ΤΔΛ 00 07 01 πρέπει να ικανοποιείται η σχέση : $\mu - 2SD \leq x \leq \mu + 2SD$. Όπως προκύπτει από τα στοιχεία του Πίνακα 5 ικανοποιούνται τα κριτήρια αποδοχής ως προς την ορθότητα της µέτρησης.

Πίνακας 5: Εκτίμηση της Ορθότητας

Μέταλλα	Πιστοποιηµένη Τιμή ± 2SD (µg/L)	Πειραµατική Τιμή (n= 6) (µg/L)	% Ανάκτηση
Cr	6,6 ± 0,93	6,98	105,7
Pb	3,97 ± 0,567	3,645	91,8
Cd	2,5 ± 0,43	2,6	103,5
Ni	5,4 ± 1,1	5,57	103,1

δ) Προσδιορισµός Ορίου Ποσοτικού Προσδιορισµού (LOQ)

Το όριο ποσοτικού προσδιορισµού της µεθόδου, ορίζεται ως το χαµηλότερο επίπεδο συγκέντρωσης που µπορεί να προσδιοριστεί µε ικανοποιητική ακρίβεια. Δείγµατα πόσιµου νερού µε µη ανιχνεύσιµες συγκεντρώσεις των προς προσδιορισµό µετάλλων εµβολιάστηκαν στα επίπεδα

συγκεντρώσεων του Πίνακα 4 και έγιναν εξαπλές μετρήσεις. Υπολογίστηκε η % ανάκτηση και η σχετική τυπική απόκλιση (%RSDr) και κρίθηκε η αξιοπιστία του ποσοτικού προσδιορισμού σύμφωνα με την ΤΔΛ Α 00 07 01 [3]. Βάσει των στοιχείων του Πίνακα 6, για τα μέταλλα Pb, Cr, Ni είναι το επίπεδο του 1 µg/L, ενώ για το Cd είναι το επίπεδο συγκέντρωσης 0,5 µg/L.

Πίνακας 6: Όρια Ποσοτικού Προσδιορισμού

Μέταλλο	ΟΡΙΑ ΠΟΣΟΤΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ			ΟΡΙΑ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ
	LOQ (µg/l)	%RSDr	% Ανάκτηση	LOD=LOQ/3,3
Pb	1,0	2,38	78,5	0,303
Cd	0,5	2,38	86,7	0,152
Ni	1,0	3,35	76,5	0,303
Cr	1,0	3,58	68	0,303

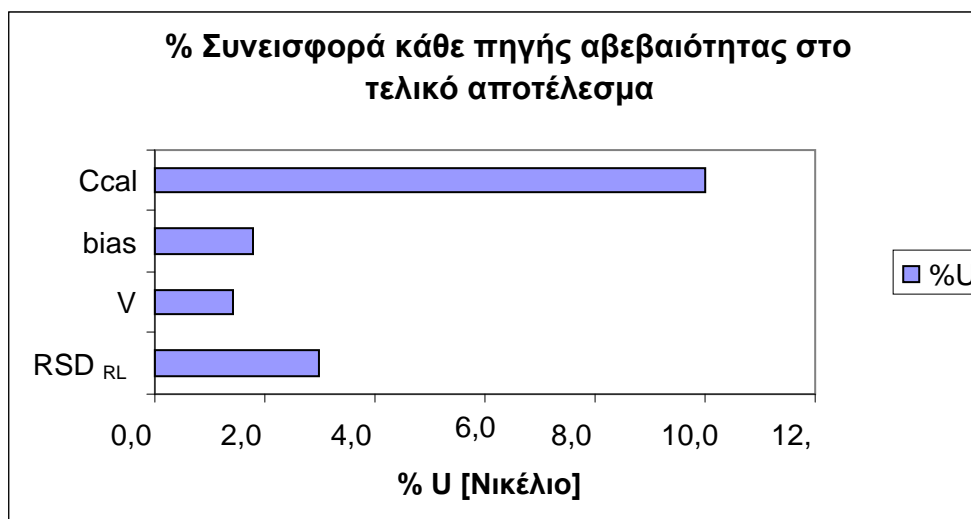
ε) Εκτίμηση Αβεβαιότητας

Η αβεβαιότητα είναι μια παράμετρος που σχετίζεται με το αποτέλεσμα μίας μέτρησης και χαρακτηρίζει την διασπορά των τιμών που μπορούν να αποδοθούν στη μετρούμενη ποσότητα. Είναι το σύνολο των αβεβαιοτήτων που οφείλονται σε τυχαία σφάλματα (εκτίμηση τύπου Α) και σε συστηματικά σφάλματα (εκτίμηση τύπου Β) [3].

Στην παρούσα εργασία εκτιμήθηκε η Συνδυασμένη Τυπική Αβεβαιότητα του προσδιορισμού των μετάλλων με την τεχνική ICP-MS και λήφθηκαν υπόψη οι εξής επί μέρους συνιστώσες :

- Αβεβαιότητα από την προετοιμασία των προτύπων διαλυμάτων εργασίας
- Αβεβαιότητα από τα πειράματα επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας
- Αβεβαιότητα από την μέτρηση της συγκέντρωσης από την καμπύλη αναφοράς
- Αβεβαιότητα από την συνολική προκατάληψη της μεθόδου (method bias +laboratory bias) η οποία εκτιμήθηκε με την ανάλυση Πιστοποιημένου Υλικού Αναφοράς υπό συνθήκες επαναληψιμότητας καθώς και με πειράματα ανάκτησης

Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται διαγραμματικά η συνεισφορά κάθε πηγής αβεβαιότητας στο τελικό αποτέλεσμα. Οι πηγές με τη μεγαλύτερη συνεισφορά είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης από την καμπύλη αναφοράς, η αβεβαιότητα από τα τυχαία σφάλματα και την αβεβαιότητα από την προκατάληψη της μεθόδου, όπως ήταν αναμενόμενο.



Σχήμα 1 : % Συνεισφορά συνιστωσών αβεβαιότητας στο τελικό αποτέλεσμα για το Νικέλιο σε επίπεδο συγκέντρωσης 5,4 µg/L

Για τον υπολογισμό της Διευρυμένης Τυπικής Αβεβαιότητας (expanded uncertainty ,U_{exp}) σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% ,πολλαπλασιάστηκε η Συνδυασμένη Τυπική Αβεβαιότητα με τον συντελεστή κάλυψης k=2.Στον Πίνακα 6 παρουσιάζεται η Διευρυμένη Τυπική Αβεβαιότητα για τα μέταλλα Pb, Cd, Cr και Ni .

Πίνακας 6: Διευρυμένη Τυπική Αβεβαιότητα των 4 μετάλλων

Μέταλλα	Pb ($\mu\text{g/L}$)	Cd ($\mu\text{g/L}$)	Cr ($\mu\text{g/L}$)	Ni ($\mu\text{g/L}$)
U_{exp}	1,4	0,2	1,3	1,1

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο έλεγχος της ποιότητας του πόσιμου νερού στην Κύπρο διασφαλίζεται με την εφαρμογή διαπιστευμένων μεθόδων οι οποίες παρέχουν αξιοπιστία των αποτελεσμάτων .Η αποτελεσματικότητα του ελέγχου επιτρέπει την έγκαιρη επισήμανση τυχόν προβλημάτων που παρουσιάζονται – όπως διαφάνηκε από την περίπτωση των προβληματικών ψυκτών το καλοκαίρι του 2008- έτσι ώστε να λαμβάνονται άμεσα διορθωτικά μέτρα από τις Αρμόδιες Αρχές.

Η μέθοδος προσδιορισμού μετάλλων στα νερά με την τεχνική ICP-MS διαθέτει την αποδεκτή ακρίβεια και ευαισθησία με βάση τα χαρακτηριστικά επιδόσεων που καθορίζονται στην Οδηγία 98/83/ΕΚ που αφορά την ποιότητα του Νερού Ανθρώπινης Κατανάλωσης.

Από όσα έχουν εκτεθεί πιο πάνω σχετικά με τη διαδικασία της επικύρωσης της συγκεκριμένης μεθόδου , προκειμένου να εκτιμηθεί εάν η μέθοδος είναι κατάλληλη για τον σκοπό το οποίο προορίζεται , καθίσταται εμφανές ότι τα κριτήρια αξιοπιστίας ικανοποιούνται πλήρως.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] Νόμος 87(Ι)/2001 : Ο περί της Ποιότητας του Νερού Ανθρώπινης Κατανάλωσης (Παρακολούθηση και Έλεγχος) Νόμος του 2001 (Οδηγία 98/83/ΕΚ)

[2] ΤΔΛ Α 000701, ΤΔΛ Α 000702, ΤΔΛ Α 000604 και ΤΔΛ Α 000606 του Γενικού Χημείου του Κράτους.

[3] Θωμαΐδης Ν., Γενικό Χημείο του Κράτους “Εκτίμηση Αβεβαιότητας στις Χημικές Μετρήσεις”.

[4] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 3125 B, 21st Edition, 2005.