

ΜΕΤΑΒΑΣΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ ΣΤΗΝ ΑΥΤΟΜΑΤΗ ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΑΤΑ ΤΟΝ ΕΛΕΓΧΟ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΤΗΣ Ε.ΥΔ.Α.Π.

Δανάη Τσοροβά, Αναστασία Καγιάρα, Φανή Μισκάκη και Ευθύμιος Λύτρας,
Διεύθυνση Ποιότητας, Έρευνας και Ανάπτυξης, Υπηρεσία Ποιότητας Νερού,
Εταιρεία Ύδρευσης και Αποχέτευσης Πρωτεύουσας (Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.),
Ωρωπού 156, Αθήνα, 111 46, Ελλάδα.

*E-mail: tsorovad@eydap.gr

Περίληψη

Η Εταιρεία Ύδρευσης και Αποχέτευσης Πρωτεύουσας (Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.) είναι η μεγαλύτερη εταιρεία ύδρευσης στην Ελλάδα. Είναι υπεύθυνη για την παροχή καλής ποιότητας πόσιμου νερού στην Αθήνα και στα περίχωρά της. Η ποιότητα του παραγόμενου πόσιμου νερού πρέπει να συμφωνεί με τις απαιτήσεις της ελληνικής και της ευρωπαϊκής νομοθεσίας (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και οδηγία 98/83/ΕΚ).

Η συχνότητα προσδιορισμού των παραμέτρων που ορίζονται στη νομοθεσία και ο ημερήσιος αριθμός των δειγμάτων προς ανάλυση είναι σε συνάρτηση με τον πληθυσμό, που κατοικεί σε μία ζώνη παροχής του δικτύου ύδρευσης, ή με τον ημερήσιο όγκο διανεμόμενου ή παραγόμενου νερού ανά ζώνη παροχής. Τα εργαστήρια ελέγχου ποιότητας νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π. για να ανταποκριθούν σε αυτές τις απαιτήσεις και να παράγουν καθημερινά αξιόπιστα και αδιαμφισβήτητα αποτελέσματα χρησιμοποιούν κατάλληλες μεθόδους και εξοπλισμό.

Σε αυτήν την εργασία παρουσιάζονται τα δεδομένα επικύρωσης, που προσδιορίστηκαν στα εργαστήρια μας, των μεθόδων προσδιορισμού των ιόντων F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} και Mg^{2+} με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα δεδομένα επικύρωσης των μεθόδων της ιοντικής χρωματογραφίας.

Από τον Αύγουστο του έτους 2012, η αυτόματη φωτομετρική ανάλυση χρησιμοποιείται στα εργαστήρια ελέγχου ποιότητας νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π. για τον προσδιορισμό των παραπάνω ανιόντων και κατιόντων αντικαθιστώντας την ιοντική χρωματογραφία. Ο αυτόματος φωτομετρικός αναλυτής έχει μικρή κατανάλωση αντιδραστηρίων και μπορεί να προσδιορίσει μέχρι και 250 δοκιμές την ώρα.

Οι φωτομετρικές μέθοδοι που εφαρμόζονται έχουν αναπτυχθεί με βάση πρότυπες μεθόδους των EPA, SMWW και "Tietz fundamentals of clinical chemistry". Οι μέθοδοι ιοντικής χρωματογραφίας έχουν αναπτυχθεί με βάση πρότυπες μεθόδους ISO και SMWW. Για κάθε μία από τις παραπάνω παραμέτρους έχουν προσδιοριστεί το εύρος μέτρησης, η γραμμικότητα, η πιστότητα (επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα), η ακρίβεια (ανάκτηση), το όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης και η αβεβαιότητα. Η ποιότητα των αποτελεσμάτων διασφαλίζεται με τον εσωτερικό ποιοτικό έλεγχο και με τη συμμετοχή σε προγράμματα διεργαστηριακών συγκρίσεων.

Λέξεις -Κλειδιά: Ποιότητα νερού, αυτόματη φωτομετρική ανάλυση, ιοντική χρωματογραφία, επικύρωση μεθόδου, δεδομένα επικύρωσης.

Δ. Τσοροβά, Αν. Καγιάρα, Φ. Μισκάκη, Ευθ. Λύτρας, Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.

Μετάβαση από την Ιοντική Χρωματογραφία στην Αυτόματη Φωτομετρική Ανάλυση κατά τον έλεγχο της ποιότητας του νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π.

5^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, 9-10 Μαΐου 2014

Abstract

The Athens Water Supply and Sewerage Company (EYDAP SA) is the major water company in Greece. The main responsibility of the company is to provide wholesome and clean drinking water to Athens and its suburbs. Drinking water quality has to be in compliance with the relative Greek and European legislation (KYA Y2/2600/2001 and 98/83/EC).

The monitoring frequency as well as the number of samples tested daily is proportional to the population served or to the volume of water produced per day. The water quality control laboratories of EYDAP SA are equipped with sophisticated and secure analytical systems that deliver accurate and reliable results using fast and fit-for-purpose methodologies.

In this paper, validation results from our laboratories for the determination of F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} and Mg^{2+} using the automated photometric analysis are presented and are compared with the validation results using the ion chromatography technique.

Since August 2012, the automated photometric analysis has been used at our water quality control laboratories for the analysis of the above anions and cations substituting the ion chromatography technique. The automated photometric analyzer has the ability to achieve analytical rates of up to 250 tests per hour with extremely low reagent costs in terms of usage and disposal.

The applied photometric methods have been developed with reference to EPA, SMWW and “Tietz fundamentals of clinical chemistry” standard methods. The applied ion chromatography methods have been developed with reference to ISO and SMWW standard methods. For each one of the above mentioned parameters, method characteristics such as range of measurement, linearity, precision (repeatability and reproducibility), accuracy (recovery), limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ) and uncertainty were determined. The quality of the results is assured by our internal quality control and by the participation in proficiency testing schemes.

Keywords: Water quality, automated photometric analysis, ion chromatography, method validation, data quality.

1. Εισαγωγή

Η Εταιρεία Ύδρευσης και Αποχέτευσης Πρωτεύουσας (Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.) είναι η μεγαλύτερη εταιρεία ύδρευσης στην Ελλάδα. Είναι υπεύθυνη για την παροχή καλής ποιότητας πόσιμου νερού στην Αθήνα και στα περίχωρά της. Η ποιότητα του παραγόμενου πόσιμου νερού πρέπει να συμφωνεί με τις απαιτήσεις της ελληνικής και της ευρωπαϊκής νομοθεσίας (KYA Y2/2600/2001 και οδηγία 98/83/ΕΚ).

Η συχνότητα προσδιορισμού των παραμέτρων που ορίζονται στη νομοθεσία και ο ημερήσιος αριθμός των δειγμάτων προς ανάλυση είναι σε συνάρτηση με τον πληθυσμό, που κατοικεί σε μία ζώνη παροχής του δικτύου ύδρευσης, ή με τον ημερήσιο όγκο διανεμόμενου ή παραγόμενου νερού ανά ζώνη παροχής. Τα εργαστήρια ελέγχου ποιότητας νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π. για να ανταποκριθούν σε αυτές τις απαιτήσεις και να παράγουν καθημερινά αξιόπιστα και αδιαμφισβήτητα αποτελέσματα χρησιμοποιούν κατάλληλες μεθόδους και εξοπλισμό.

Δ. Τσοροβά, Αν. Καγιάρα, Φ. Μισκάκη, Ευθ. Λύτρας, Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.

Μετάβαση από την Ιοντική Χρωματογραφία στην Αυτόματη Φωτομετρική Ανάλυση κατά τον έλεγχο της ποιότητας του νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π.

5⁰ Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, 9-10 Μαΐου 2014

Η ιοντική χρωματογραφία (IC) είναι μία τεχνική κατάλληλη για τον προσδιορισμό των ιόντων F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} στο επιφανειακό, υπόγειο και πόσιμο νερό. Είναι απλή στη χρήση, απαιτεί μικρό όγκο δείγματος και προσδιορίζει ταυτόχρονα όλα τα παραπάνω ιόντα. Ο χρόνος ανάλυσης είναι σχετικά μεγάλος (24 λεπτά ανά δείγμα).

Η αυτόματη φωτομετρική ανάλυση είναι μία σχετικά καινούργια αναλυτική τεχνική στα εργαστήρια ανάλυσης υδάτων. Είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό μιας σειράς παραμέτρων, μεταξύ αυτών και των ιόντων F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} και Mg^{2+} , στο επιφανειακό, υπόγειο και πόσιμο νερό. Είναι απλή στη χρήση, απαιτεί μικρό όγκο δείγματος, έχει μικρή κατανάλωση αντιδραστηρίων και μπορεί να εκτελέσει μέχρι και 250 δοκιμές την ώρα.

Τα εργαστήρια ελέγχου ποιότητας νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π., με σκοπό την καλύτερη αξιοποίηση των πόρων τους, προχώρησαν στην αντικατάσταση της ιοντικής χρωματογραφίας με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση. Σήμερα, τα εργαστήρια μας είναι διαπιστευμένα για τις μεθόδους προσδιορισμού των ιόντων F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} και Mg^{2+} με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση, για τις μεθόδους προσδιορισμού των ιόντων Na^+ και K^+ με το ICP-OES και για τη μέθοδο προσδιορισμού των Br^- με την ιοντική χρωματογραφία.

Σε αυτήν την εργασία παρουσιάζονται τα δεδομένα επικύρωσης, που προσδιορίστηκαν στα εργαστήρια μας, για τις μεθόδους προσδιορισμού των ιόντων F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} και Mg^{2+} με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα δεδομένα επικύρωσης των μεθόδων της ιοντικής χρωματογραφίας.

2. Μεθοδολογία

2.1 Πρότυπα Διαλύματα

Χρησιμοποιήθηκε υπερκαθαρό νερό από το σύστημα Elga Maxima HPLC, ελεύθερο των ιόντων που προσδιορίζονται, διηθημένο μέσω μεμβράνης πόρων 0,20 μm και αγωγιμότητας $<0,05 \mu S/cm$.

Χρησιμοποιήθηκαν έτοιμα πυκνά πρότυπα διαλύματα (1g/l στο αντίστοιχο ιόν) πιστοποιημένης συγκέντρωσης και ιχνηλασιμότητας.

Τα πρότυπα διαλύματα, που χρησιμοποιήθηκαν για τις καμπύλες βαθμονόμησης και ως δείγματα ποιοτικού ελέγχου, παρασκευάστηκαν με αραιώση κατάλληλης ποσότητας πυκνού πρότυπου διαλύματος σε ογκομετρική φιάλη τύπου A κατάλληλου όγκου.

2.2 Εξοπλισμός

2.2.1 Ιοντική χρωματογραφία

Η αναλυτική συσκευή αποτελείται από ένα διπλό σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας του οίκου METROHM (με δύο αντλίες 709 IC, δύο αγωγιμομετρικούς ανιχνευτές 732 IC και σύστημα χημικής καταστολής σήματος ανιόντων) (Πίνακας 1). Διάλυμα H_2SO_4 50mmol/l

χρησιμοποιείται ως διάλυμα αναγέννησης του συστήματος χημικής καταστολής σήματος ανιόντων (Miskaki P. et al., Desalination, 2007).

Το εργαστήριο έχει αναπτύξει δύο εσωτερικές μεθόδους, μία για τον προσδιορισμό των ανιόντων βασιζόμενη στην πρότυπη μέθοδο SMWW Method 4110B (2012) και μία για τον προσδιορισμό των κατιόντων βασιζόμενη στην πρότυπη μέθοδο ISO 14911:1998.

Πίνακας 1: Χαρακτηριστικά συστήματος ιοντικής χρωματογραφίας

	Σύστημα ανιόντων	Σύστημα κατιόντων
Στήλη διαχωρισμού	METROSEP Anion Dual 2	METROSEP Cation C2 150
Προστήλη	METROSEP RP Guard	METROSEP C2 Guard
Διάλυμα έκλουσης	Na ₂ CO ₃ 1,3 mM NaHCO ₃ 2 mM	Διπικολινικό οξύ 0,70 mM Νιτρικό οξύ 1,7 mM
Ροή διαλύματος έκλουσης (ml/min)	0,8	1
Μέγεθος Loop (μl)	100	10

2.2.2 Αυτόματη φωτομετρική ανάλυση

Χρησιμοποιείται ο αναλυτής Aquakem 250, του οίκου Thermo Fisher Scientific. Τα δείγματα, τα πρότυπα διαλύματα και τα αντιδραστήρια προστίθενται στον αναλυτή οποιαδήποτε στιγμή, χωρίς να διακοπεί η ανάλυση. Ο χρήστης δίνει εντολή να γίνουν καμπύλες βαθμονόμησης και δοκιμές μέσω ενός εύχρηστου και απλού λογισμικού. Οι καμπύλες βαθμονόμησης γίνονται με αυτόματη αραιώση πυκνών προτύπων διαλυμάτων. (Miskaki P. et al., IMA, 2007), (Miskaki P., et al., 2010).

Οι φωτομετρικές μέθοδοι που εφαρμόζονται είναι εσωτερικές βασιζόμενες σε πρότυπες, που αναφέρονται στους Πίνακες 2-8 για την κάθε παράμετρο, οι οποίες προσαρμόστηκαν στο μικρό όγκο δείγματος και αντιδραστηρίων που χρησιμοποιεί ο αναλυτής (ο συνολικός όγκος δείγματος και αντιδραστηρίων ανά δοκιμή είναι περίπου 100 – 200 μl).

3. Αποτελέσματα

3.1 Επικύρωση μεθόδων

Η επικύρωση των μεθόδων προσδιορισμού των ιόντων F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺ και Mg²⁺, τόσο με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση όσο και με την ιοντική χρωματογραφία, έγινε με βάση το SMWW 1020B, 1030C, 1040B, 3020B, 4020B (2012) και τα πρότυπα ISO 5725-1-6:1994(E), ISO 8466-1:1990, ISO/TS 13530:2009 και ISO Guide 33:2000.

Για κάθε μία από τις παραπάνω παραμέτρους προσδιορίστηκαν το εύρος μέτρησης, η γραμμικότητα, η πιστότητα (επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα), η ακρίβεια (% ανάκτηση) και το όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης. Η αβεβαιότητα εκτιμήθηκε με βάση τα πρότυπα EURACHEM/CITAC Guide (2000) και NORDTEST TR537 (ed.3.1).

Οι μέθοδοι επικυρώνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα με σκοπό την επιβεβαίωση της επίδοσης της επικύρωσης. Στην παρούσα εργασία, παρουσιάζονται τα πιο πρόσφατα δεδομένα επικύρωσης.

Δ. Τσοροβά, Αν. Καγιάρα, Φ. Μισκάκη, Ευθ. Λύτρας, Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.

Μετάβαση από την Ιοντική Χρωματογραφία στην Αυτόματη Φωτομετρική Ανάλυση κατά τον έλεγχο της ποιότητας του νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π.

5^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, 9-10 Μαΐου 2014

Τα δεδομένα της επικύρωσης των μεθόδων προσδιορισμού των παραπάνω ιόντων με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση συγκρίνονται με τα αντίστοιχα δεδομένα επικύρωσης της ιοντικής χρωματογραφίας και παρουσιάζονται σε πίνακες (Πίνακες 2-8).

Πίνακας 2: Δεδομένα επικύρωσης των μεθόδων προσδιορισμού ιόντων φθορίου, με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση και με την ιοντική χρωματογραφία

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΟΝΤΩΝ ΦΘΟΡΙΟΥ			
	ΑΥΤΟΜΑΤΟΣ ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ	ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΠΟΔΟΧΗΣ
ΜΕΘΟΔΟΣ	Εσωτερική, βασισμένη στις πρότυπες μεθόδους M.E.W.A.M.-F και S.M.W.W. 4500 F E (2012)	Εσωτερική, βασισμένη στην πρότυπη μέθοδο SMWW 4110 B (2012)	
ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	LOQ-1,0 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 2,0 mg/l με αυτόματη αραιώση του δείγματος)	LOQ-0,400 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 2,0 mg/l με αραιώση του δείγματος)	
ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	0,050 – 1,0 mg/l	0,025 – 0,4 mg/l	
Συντελεστής Συσχέτισης Καμπύλης Βαθμονόμησης (r)	0,9993	0,9992	≥0,9975 ≥0,995 (SMWW 1020B(2012))
ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ (LOD)	0,040 mg/l	0,004 mg/l	≤0,150 mg/l (ΚΥΑ Υ2/2600/2001)
ΟΡΙΟ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ (LOQ)	0,100 mg/l	0,010 mg/l	
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, Σχετική τυπική απόκλιση RSDr% (Τυπική απόκλιση Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,200 mg/l	4,7% (0,01mg/l)	4,6% (0,009mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,200 mg/l	103,5%	102,0%	90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 1 mg/l	0,4% (0,004mg/l)		≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 1 mg/l	97,1%		90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 2 mg/l	2,3% (0,05mg/l)		≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 2 mg/l	101,0%		90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr%, (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,200 mg/l		1,6% (0,003mg/l)	≤15% (Απόφαση 96/23/ΕΚ_2002)
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Αναπαραγωγιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,200 mg/l		102,0%	90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr%, (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,500 mg/l	3,3% (0,02mg/l)		≤15% (Απόφαση 96/23/ΕΚ_2002)
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Αναπαραγωγιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,500 mg/l	100,6%		90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,200 mg/l	±0,02 mg/l (±11%)	±0,01 mg/l (±7%)	

3.2 Ποιοτικός έλεγχος

Η ποιότητα των αποτελεσμάτων διασφαλίζεται με τον εσωτερικό ποιοτικό έλεγχο και με τη συμμετοχή σε προγράμματα διεργαστηριακών συγκρίσεων.

3.2.1 Εσωτερικός ποιοτικός έλεγχος

Καθημερινά αναλύεται ένα τυφλό δείγμα και ένα δείγμα ποιοτικού ελέγχου με συγκέντρωση συνήθως στο μέσον της καμπύλης βαθμονόμησης. Οι τιμές των δειγμάτων ποιοτικού ελέγχου καταγράφονται σε διαγράμματα ελέγχου.

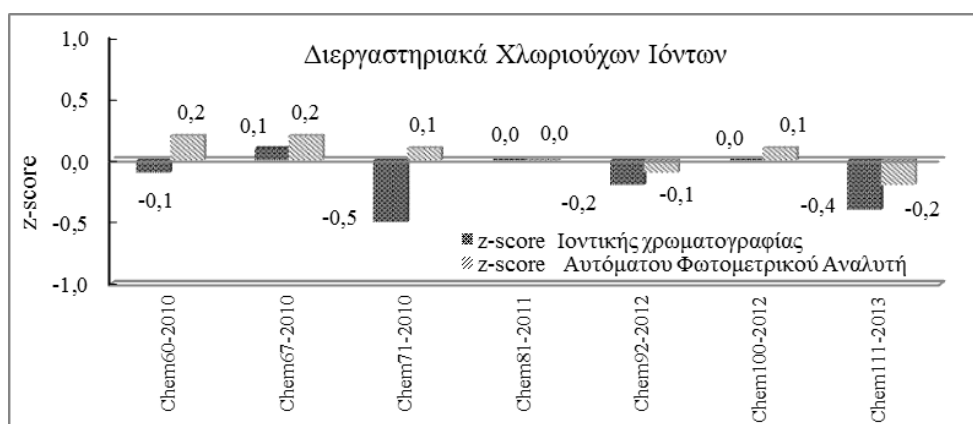
Δ. Τσοροβά, Αν. Καγιάρα, Φ. Μισκάκη, Ευθ. Λύτρας, Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.

Μετάβαση από την Ιοντική Χρωματογραφία στην Αυτόματη Φωτομετρική Ανάλυση κατά τον έλεγχο της ποιότητας του νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π.

5^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, 9-10 Μαΐου 2014

Πίνακας 3: Δεδομένα επικύρωσης των μεθόδων προσδιορισμού ιόντων χλωρίου, με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση και με την ιοντική χρωματογραφία

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΟΥ			
	ΑΥΤΟΜΑΤΟΣ ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ	ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΠΟΔΟΧΗΣ
ΜΕΘΟΔΟΣ	Εσωτερική, βασισμένη στα πρότυπα Μ.Ε.Χ.Α.Μ.-C1 και ΕΡΑ 325.2-C1	Εσωτερική, βασισμένη στην πρότυπη μέθοδο SMWW 4110 Β (2012)	
ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	LOQ-50 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 500 mg/l με αυτόματη αραιώση του δείγματος)	LOQ-35 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 200 mg/l με αραιώση του δείγματος)	
ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	1 – 50 mg/l	1 – 35 mg/l	
Συντελεστής Συσχέτισης Καμπύλης Βαθμονόμησης (r)	0,9998	0,9997	≥0,9995 ≥0,995 (SMWW 1020B(2012))
ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ (LOD)	1 mg/l	0,021 mg/l	≤25 mg/l (ΚΥΑ_Υ2/2600/2001)
ΟΡΙΟ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ (LOQ)	2,5 mg/l	0,052 mg/l	
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, Σχετική τυπική απόκλιση RSDr% (Τυπική απόκλιση Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 5 mg/l	1,1% (0,05mg/l)	0,9% (0,04mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 5 mg/l	95,7%	91,6%	90-110% (ΚΥΑ_Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 20 mg/l	0,3% (0,06mg/l)	1,2% (0,3mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 20 mg/l	103,3%	101,0%	90-110% (ΚΥΑ_Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 50 mg/l	0,5% (0,3mg/l)		≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 50 mg/l	110,3%		90-110% (ΚΥΑ_Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 250 mg/l	2,0% (5mg/l)		≤10% (ΚΥΑ_Υ2/2600/2001)
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 250 mg/l	98,5%		90-110% (ΚΥΑ_Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 500 mg/l	1,1% (5mg/l)		≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 500 mg/l	94,1%		90-110% (ΚΥΑ_Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr%, (SR, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 20 mg/l	1,2% (0,2mg/l)	1,0% (0,2mg/l)	≤10% (Απόφαση 96/23/ΕΚ_2002)
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Αναπαραγωγιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 20 mg/l	103,1%	103,9%	90-110% (ΚΥΑ_Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ Επίπεδο Συγκέντρωσης: 20 mg/l	±0,8 mg/l (±4%)	±1 mg/l (±6%)	



Σχήμα 1: Επίδοση του εργαστηρίου σε προγράμματα διεργαστηριακών συγκρίσεων κατά τον προσδιορισμό των ιόντων χλωρίου με IC και με αυτόματη φωτομετρική ανάλυση.

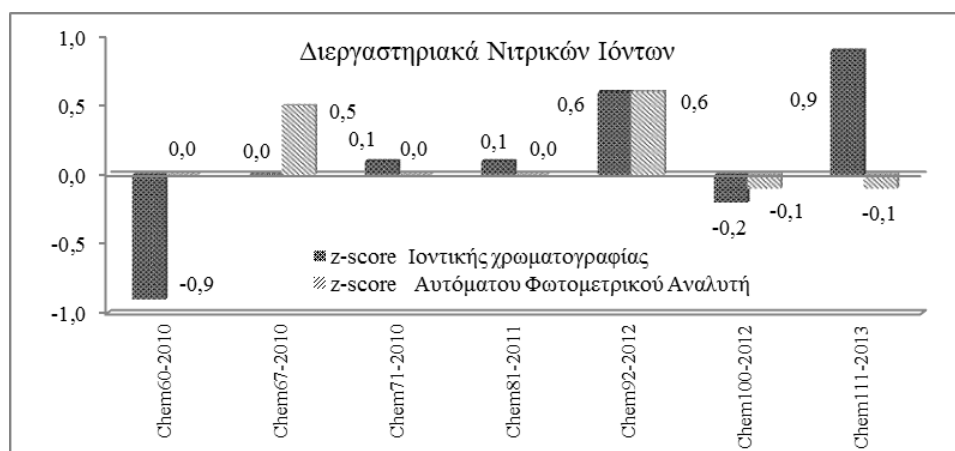
Δ. Τσοροβά, Αν. Καγιάρα, Φ. Μισκάκη, Ευθ. Λύτρας, Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.

Μετάβαση από την Ιοντική Χρωματογραφία στην Αυτόματη Φωτομετρική Ανάλυση κατά τον έλεγχο της ποιότητας του νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π.

5^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, 9-10 Μαΐου 2014

Πίνακας 4: Δεδομένα επικύρωσης των μεθόδων προσδιορισμού νιτρικών ιόντων, με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση και με την ιοντική χρωματογραφία

ΜΕΘΟΔΟΣ	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ		
	ΑΥΤΟΜΑΤΟΣ ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ	ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΠΟΔΟΣΗΣ
ΜΕΘΟΔΟΣ	Εσωτερική, βασισμένη στα πρότυπα Μ.Ε.Χ.Α.Μ.-Ο.Ν., ΕΡΑ 353.1 και SMWW 4500 NO ₃ -H(2012)	Εσωτερική, βασισμένη στην πρότυπη μέθοδο SMWW 4110 B (2012)	
ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	LOQ-10 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 100 mg/l με αυτόματη αραιώση του δείγματος)	LOQ-30 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 150mg/l με αραιώση του δείγματος)	
ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	0,10 – 10 mg/l	0,10 – 30 mg/l	
Συντελεστής Συσχέτισης Καμπύλης Βαθμονόμησης (r)	0,9997	0,998	≥0,9995 ≥0,995 (SMWW 1020B(2012))
ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ (LOD)	0,05 mg/l	0,008 mg/l	≤5 mg/l (KYA_Y2/2600/2001)
ΟΡΙΟ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ (LOQ)	0,12 mg/l	0,020 mg/l	
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, Σχετική τυπική απόκλιση RSDr% (Τυπική απόκλιση Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 1 mg/l	0,4% (0,004mg/l)	1,5% (0,02mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 1 mg/l	101,0%	99,4%	90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 10 mg/l	1,0% (0,1mg/l)	0,8% (0,08mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 10 mg/l	98,3%	98,8%	90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 50 mg/l	0,8% (0,4mg/l)		≤10% (KYA_Y2/2600/2001)
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 50 mg/l	101,8%		90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 100 mg/l	3,2% (3mg/l)		≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 100 mg/l	103,6%		90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr%, (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 5 mg/l	3,8% (0,2mg/l)		≤10% (Απόφαση 96/23/ΕΚ_2002)
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Αναπαραγωγιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 5 mg/l	105,6%		90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr%, (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 15 mg/l	2,3% (0,4mg/l)	1,1% (0,2mg/l)	≤10% (Απόφαση 96/23/ΕΚ_2002)
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Αναπαραγωγιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 15 mg/l	103,3%	103,3%	90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ Επίπεδο Συγκέντρωσης: 15 mg/l	±1 mg/l (±8%)	±1 mg/l (±9%)	



Σχήμα 2: Επίδοση του εργαστηρίου σε προγράμματα διεργαστηριακών συγκρίσεων κατά τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων με IC και με αυτόματη φωτομετρική ανάλυση.

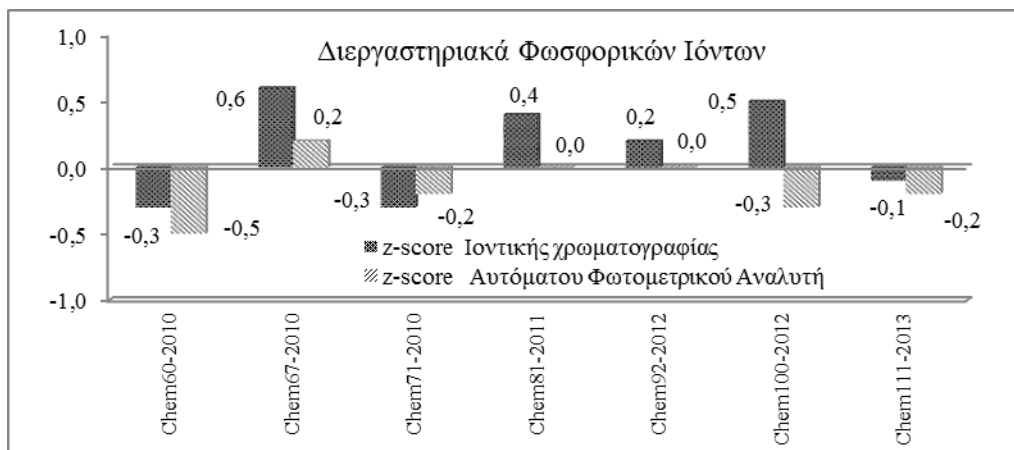
Δ. Τσοροβά, Αν. Καγιάρα, Φ. Μισκάκη, Ευθ. Λύτρας, Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.

Μετάβαση από την Ιοντική Χρωματογραφία στην Αυτόματη Φωτομετρική Ανάλυση κατά τον έλεγχο της ποιότητας του νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π.

5^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, 9-10 Μαΐου 2014

Πίνακας 5: Δεδομένα επικύρωσης των μεθόδων προσδιορισμού φωσφορικών ιόντων, με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση και με την ιοντική χρωματογραφία

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ			
	ΑΥΤΟΜΑΤΟΣ ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ	ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΛΠΟΛΟΧΗΣ
ΜΕΘΟΔΟΣ	Εσωτερική, βασισμένη στις πρότυπες μεθόδους Μ.Ε. W.A.M.-P, ΕΡΑ 365.1 και SMWW 4500 P Ε (2012)	Εσωτερική, βασισμένη στην πρότυπη μέθοδο SMWW 4110 Β (2012)	
ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	LOQ-0,55 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 2,5 mg/l με αυτόματη αρραίωση του δείγματος)	LOQ-0,400 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 2,0 mg/l με αρραίωση του δείγματος)	
ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	0,025 – 0,5 mg/l	0,025 – 0,4 mg/l	
Συντελεστής Συσχέτισης Καμπύλης Βαθμονόμησης (r)	0,9998		≥0,9995
		0,9993	≥0,995 (SMWW 1020B(2012))
ΌΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ (LOD)	0,010 mg/l	0,004 mg/l	≤0,33 mg/l (ΚΥΑ Υ2/2600/2001)
ΌΡΙΟ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ (LOQ)	0,024 mg/l	0,010 mg/l	
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, Σχετική τυπική απόκλιση RSDr% (Τυπική απόκλιση Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,200 mg/l	1,5% (0,003mg/l)	2,2% (0,005mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,200 mg/l	96,3%	105,5%	90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,500 mg/l	2,5% (0,01mg/l)		≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,500 mg/l	96,5%		90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 2,5 mg/l	1,7% (0,04mg/l)		≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 2,5 mg/l	97,5%		90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,200 mg/l	4,6% (0,009mg/l)	2,5% (0,005mg/l)	≤15% (Απόφαση 96/23/ΕΚ_2002)
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Αναπαραγωγιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,200 mg/l	100,0%	100,5%	90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ Επίπεδο Συγκέντρωσης: 0,200 mg/l	±0,02 mg/l (±10%)	±0,02 mg/l (±9%)	



Σχήμα 3: Επίδοση του εργαστηρίου σε προγράμματα διεργαστηριακών συγκρίσεων κατά τον προσδιορισμό των φωσφορικών ιόντων με IC και με αυτόματη φωτομετρική ανάλυση.

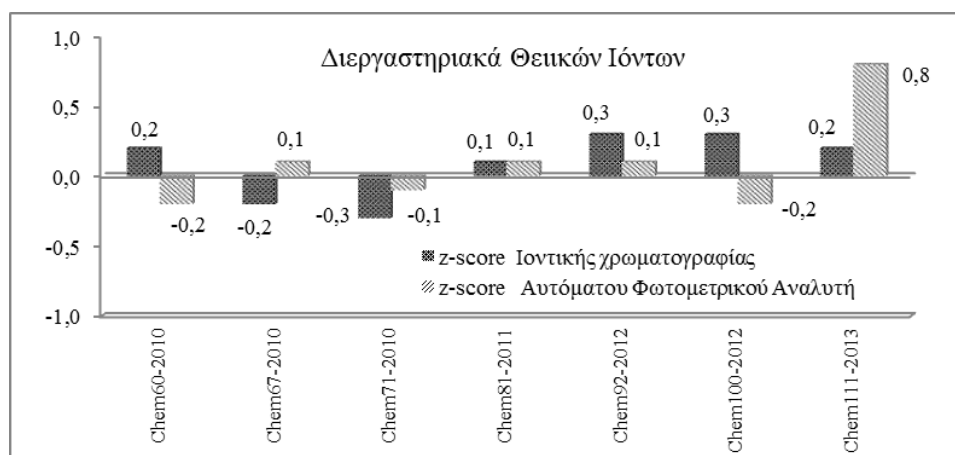
Δ. Τσοροβά, Αν. Καγιάρα, Φ. Μισκάκη, Ευθ. Λύτρας, Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.

Μετάβαση από την Ιοντική Χρωματογραφία στην Αυτόματη Φωτομετρική Ανάλυση κατά τον έλεγχο της ποιότητας του νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π.

5^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, 9-10 Μαΐου 2014

Πίνακας 6: Δεδομένα επικύρωσης των μεθόδων προσδιορισμού θεικών ιόντων, με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση και με την ιοντική χρωματογραφία

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΙΚΩΝ ΙΟΝΤΩΝ			
	ΑΥΤΟΜΑΤΟΣ ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ	ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΠΟΔΟΧΗΣ
ΜΕΘΟΔΟΣ	Εσωτερική, βασισμένη στα πρότυπα Μ.Ε. W.A.M.-SO ₄ ³⁻ και ΕΡΑ 375.4-SO ₄ ³⁻	Εσωτερική, βασισμένη στην πρότυπη μέθοδο SMWW 4110 Β (2012)	
ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	LOQ-100 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 400 mg/l με αυτόματη αραιώση του δείγματος)	LOQ-80 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 400 mg/l με αραιώση του δείγματος)	
ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	5 – 100 mg/l	5 – 80 mg/l	
Συντελεστής Συσχέτισης Καμπύλης Βαθμονόμησης (r)	0,9997		≥0,9995
		0,9994	≥0,995 (SMWW 1020B(2012))
ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ (LOD)	1,0 mg/l	0,010 mg/l	≤25 mg/l (ΚΥΑ Υ2/2600/2001)
ΟΡΙΟ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ (LOQ)	2,5 mg/l	0,025 mg/l	
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, Σχετική τυπική απόκλιση RSDr% (Τυπική απόκλιση Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 20 mg/l	2,0% (0,4mg/l)	0,6% (0,1mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 20 mg/l	91,0%	101,4%	90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 50 mg/l	2,1% (1mg/l)	0,8% (0,4mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 50 mg/l	98,7%	100,0%	90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 100 mg/l	0,5% (0,5mg/l)		≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 100 mg/l	99,1%		90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 250 mg/l	1,8% (4mg/l)		≤10% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001)
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 250 mg/l	95,1%		90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr%, (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 20 mg/l	1,8% (0,4mg/l)	0,7% (0,2mg/l)	≤10% (Απόφαση 96/23/ΕΚ_2002)
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Αναπαραγωγιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 20 mg/l	103,0%	104,4%	90-110% (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ Επίπεδο Συγκέντρωσης: 20 mg/l	±1 mg/l (±7%)	±2 mg/l (±8%)	



Σχήμα 4: Επίδοση του εργαστηρίου σε προγράμματα διεργαστηριακών συγκρίσεων κατά τον προσδιορισμό των θεικών με IC και με αυτόματη φωτομετρική ανάλυση.

Δ. Τσοροβά, Αν. Καγιάρα, Φ. Μισκάκη, Ευθ. Λύτρας, Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.

Μετάβαση από την Ιοντική Χρωματογραφία στην Αυτόματη Φωτομετρική Ανάλυση κατά τον έλεγχο της ποιότητας του νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π.

5^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, 9-10 Μαΐου 2014

Πίνακας 7: Δεδομένα επικύρωσης των μεθόδων προσδιορισμού ιόντων ασβεστίου, με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση και με την ιοντική χρωματογραφία

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΟΝΤΩΝ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ			
	ΑΥΤΟΜΑΤΟΣ ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ	ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΔΠΟΛΟΧΗΣ
ΜΕΘΟΔΟΣ	Εσωτερική, βασισμένη στο πρότυπο "Tietz Fundamentals of Clinical Chemistry" (Burtis and Ashwood (1996))	Εσωτερική, βασισμένη στην πρότυπη μέθοδο ISO 14911:1998	
ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	10-100 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 200 mg/l με αυτόματη αραιώση του δείγματος)	10-100 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 500 mg/l με αραιώση του δείγματος)	
ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	10 – 100 mg/l	10 – 100 mg/l	
Συντελεστής Συσχέτισης Καμπύλης Βαθμονόμησης(r)	0,998		≥0,9975
		0,99999	≥0,995 (SMWW 1020B(2012))
ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ (LOD)		0,347 mg/l	
ΟΡΙΟ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ (LOQ)		0,868 mg/l	
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, Σχετική τυπική απόκλιση RSDr% (Τυπική απόκλιση Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 20 mg/l		0,7% (0,2mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 20 mg/l	106,4%	104,7%	90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 40 mg/l	3,0% (1mg/l)	0,4% (0,1mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 40 mg/l	99,1%	101,1%	90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 50 mg/l	1,0% (0,5mg/l)	0,5% (0,2mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 50 mg/l	94,9%	100,3%	90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 80 mg/l	3,7% (3mg/l)	0,5% (0,4mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 80 mg/l		99,8%	90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr%, (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 50 mg/l	1,9% (0,9mg/l)	1,6% (0,8mg/l)	≤10% (Απόφαση 96/23/ΕΚ_2002)
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Αναπαραγωγιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 50 mg/l	98,4%	101,6%	90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ Επίπεδο Συγκέντρωσης: 50 mg/l	±7 mg/l (±14%)	±3 mg/l (±6%)	

3.2.2 Εξωτερικός ποιοτικός έλεγχος

Το εργαστήριο συμμετέχει σε προγράμματα διεργαστηριακών συγκρίσεων για όλες τις παραπάνω παραμέτρους τουλάχιστον μία φορά το χρόνο και στη συνέχεια αξιολογεί τα αποτελέσματά τους.

Κατά τη χρονική περίοδο 2010-2013, το εργαστήριο συμμετείχε σε διεργαστηριακές συγκρίσεις και με τις δύο αναλυτικές τεχνικές. Η επίδοση του σε όλες τις διεργαστηριακές συμμετοχές ήταν $|z\text{-score}| < 1$, εκτός από την περίπτωση των φθοριούχων ιόντων όπου είχε επίδοση $|z\text{-score}| \leq 1,4$.

Πιο αναλυτικά, τα αποτελέσματα των διεργαστηριακών συγκρίσεων και με τις δύο τεχνικές για τα ιόντα Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} παρουσιάζονται στα σχήματα 1-4.

Δ. Τσοροβά, Αν. Καγιάρα, Φ. Μισκάκη, Ευθ. Λύτρας, Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.

Μετάβαση από την Ιοντική Χρωματογραφία στην Αυτόματη Φωτομετρική Ανάλυση κατά τον έλεγχο της ποιότητας του νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π.

5^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, 9-10 Μαΐου 2014

Πίνακας 8: Δεδομένα επικύρωσης των μεθόδων προσδιορισμού ιόντων μαγνησίου, με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση και με την ιοντική χρωματογραφία

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ			
	ΑΥΤΟΜΑΤΟΣ ΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΑΝΑΛΥΤΗΣ	ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΑΠΟΔΟΧΗΣ
ΜΕΘΟΔΟΣ	Εσωτερική, βασισμένη στο πρότυπο "Tietz Fundamentals of Clinical Chemistry" (Burtis and Ashwood (1996))	Εσωτερική, βασισμένη στην πρότυπη μέθοδο ISO 14911:1998	
ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ	LOQ-25 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 100 mg/l με αυτόματη αραίωση του δείγματος)	LOQ-25 mg/l (μπορεί να επεκταθεί μέχρι τα 100 mg/l με αραίωση του δείγματος)	
ΚΑΜΠΥΛΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ	2 – 25 mg/l	1 – 25 mg/l	
Συντελεστής Συσχέτισης Καμπύλης Βαθμονόμησης(r)	0,9991	0,99995	≥0,9975 ≥0,995 (SMWW 1020B(2012))
ΟΡΙΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ (LOD)	2 mg/l	0,056 mg/l	
ΟΡΙΟ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗΣ (LOQ)	5 mg/l	0,140 mg/l	
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, Σχετική τυπική απόκλιση RSDr% (Τυπική απόκλιση Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 5 mg/l	2,9% (0,1mg/l)	0,9% (0,04mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 5 mg/l	94,3%	97,2%	90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 10 mg/l	3,2% (0,3mg/l)	0,6% (0,06mg/l)	≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 10 mg/l	98,7%	98,6%	90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 25 mg/l	2,4% (0,6mg/l)		≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 25 mg/l	94,7%		90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr% (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 100 mg/l	2,3% (2mg/l)		≤10% (Εσωτερικό όριο).
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Επαναληψιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 100 mg/l	96,9%		90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ, RSDr%, (Sr, mg/l) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 10 mg/l	3,2% (0,3mg/l)	1,5% (0,1mg/l)	≤10% (Απόφαση 96/23/EK_2002)
% ΑΝΑΚΤΗΣΗ (από Δεδομένα Αναπαραγωγιμότητας) Επίπεδο Συγκέντρωσης: 10 mg/l	94,6%	100,3%	90-110% (KYA_Y2/2600/2001 και SMWW 3020B, 4020B (2012))
ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ Επίπεδο Συγκέντρωσης: 10 mg/l	±1 mg/l (±12%)	±0,6 mg/l (±6%)	

4. Συμπεράσματα

Οι μέθοδοι προσδιορισμού των ιόντων F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} και Mg^{2+} σε επιφανειακά, υπόγεια και πόσιμα νερά έχουν επικυρωθεί πλήρως τόσο με την αυτόματη φωτομετρική ανάλυση όσο και με την ιοντική χρωματογραφία. Τα αποτελέσματα της επικύρωσης και του ποιοτικού ελέγχου είναι συγκρίσιμα και ικανοποιούν τις απαιτήσεις της νομοθεσίας για την «Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης» (KYA Y2/2600/2001 και οδηγία 98/83/EK) και του προτύπου ΕΛΟΤ EN ISO/IEC 17025:2005.

Τα εργαστήρια ελέγχου ποιότητας νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π. αντιμετωπίζουν διαρκώς την πρόκληση για την καθημερινή ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων και την παραγωγή αξιόπιστων και αδιαμφισβήτητων αποτελεσμάτων σύμφωνα με τις απαιτήσεις της νομοθεσίας. Αλλαγές στις εφαρμοζόμενες αναλυτικές μεθόδους και στο πεδίο εφαρμογής της διαπίστευσης των εργαστηρίων μας χρησιμοποιούνται σαν εργαλείο για την αύξηση της παραγωγικότητας, την καλύτερη αξιοποίηση των πόρων και την αποτελεσματικότερη υποστήριξη των επιχειρηματικών σχεδίων της Ε.ΥΔ.Α.Π..

Δ. Τσοροβά, Αν. Καγιάρα, Φ. Μισκάκη, Ευθ. Λύτρας, Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.

Μετάβαση από την Ιοντική Χρωματογραφία στην Αυτόματη Φωτομετρική Ανάλυση κατά τον έλεγχο της ποιότητας του νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π.

5^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, 9-10 Μαΐου 2014

Ο αυτόματος φωτομετρικός αναλυτής χρησιμοποιείται πλέον στα εργαστήρια ελέγχου ποιότητας νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π. για τον προσδιορισμό των παραπάνω ιόντων, καθώς και μιας σειράς άλλων παραμέτρων όπως νιτρώδη, αργίλιο, αμμωνία, χρώμα και αλκαλικότητα, εξασφαλίζοντας την ανάλυση μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων ημερησίως σε σύγκριση με τη συσκευή της ιοντικής χρωματογραφίας που διαθέτει το εργαστήριο, η οποία, αν και είναι μία παλιά (15 ετών) αναλυτική συσκευή, εξακολουθεί να είναι εξίσου αξιόπιστη.

Σαν αποτέλεσμα όλων των παραπάνω, προχωρήσαμε σε αλλαγές και επεκτάσεις του Επίσημου Πεδίου Διαπίστευσης (ΕΠΕΔ) ως προς τις δοκιμές προσδιορισμού των κύριων ιόντων. Οι δοκιμές προσδιορισμού των ιόντων φθορίου, χλωρίου, νιτρικών, φωσφορικών, θεικών, νατρίου, καλίου, ασβεστίου και μαγνησίου με την ιοντική χρωματογραφία σταδιακά αποσύρθηκαν από το Πεδίο Διαπίστευσης, καθώς η τεχνική της ιοντικής χρωματογραφίας χρησιμοποιείται πλέον μόνο ως εναλλακτική στα εργαστήρια μας.

Η διαπίστευση διατηρήθηκε μόνο για τη δοκιμή προσδιορισμού των ιόντων Br^- με τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας. Επιπλέον, το ΕΠΕΔ εμπλουτίστηκε σταδιακά με τις δοκιμές προσδιορισμού των ιόντων F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} και Mg^{2+} με την μέθοδο της αυτόματης φωτομετρικής ανάλυσης και με τις δοκιμές προσδιορισμού των ιόντων Na^+ και K^+ με τη μέθοδο του ICP-OES .

Στα εργαστήρια ελέγχου ποιότητας νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π., το σύνολο των κύριων ιόντων και των κρίσιμων για το νερό παραμέτρων προσδιορίζεται πλέον διαπιστευμένα με τις πλέον ευέλικτες και κατάλληλες τεχνικές.

5. Βιβλιογραφία

Απόφαση της Επιτροπής Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων 96/23/ΕΚ, 12/08/2002: «Επίδοση των Αναλυτικών μεθόδων και ερμηνεία των αποτελεσμάτων»

ΕΛΟΤ EN ISO/IEC 17025:2005, Γενικές Απαιτήσεις για την ικανότητα των εργαστηρίων δοκιμών και διακριβώσεων

ΚΥΑ Υ2/2600/2001, ΦΕΚ 892Β/2001: «Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης», σε συμμόρφωση προς την Οδηγία 98/83/ΕΚ

Οδηγία 98/83/ΕΚ: L 330/32 (5/12/1998): Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της 3^{ης} Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.

Burtis, CA and Ashwood, ER, “Tietz Fundamentals of Clinical Chemistry”, 4th Ed., 1996.

“Chloride in Waters, Sewage and Effluents, 1981”, Methods for the Examination of Waters and Associated Materials (M.E.W.A.M.), Great Britain

EPA Method 325.2 Chloride, Colorimetric Automated Ferricyanide Automated Analyzer II

EPA Method 353.1 Nitrate- Nitrite, Colorimetric Automated Hydrazine Reduction

EPA Method 365.1 Phosphorus, All Forms, Colorimetric, Automated, Ascorbic Acid

EPA Method 375.4 Sulfate, Turbidimetric

EURACHEM/CITAC Guide: “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement” 2nd ed., 2000

Δ. Τσοροβά, Αν. Καγιάρα, Φ. Μισκάκη, Ευθ. Λύτρας, Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.

Μετάβαση από την Ιοντική Χρωματογραφία στην Αυτόματη Φωτομετρική Ανάλυση κατά τον έλεγχο της ποιότητας του νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π.

5^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, 9-10 Μαΐου 2014

“Fluoride in Waters, Effluents, Sludges, Plants and Soils, 1982”, Methods for the Examination of Waters and Associated Materials (M.E.W.A.M.), Great Britain

“Handbook for calculation of measurement Uncertainty in Environmental Laboratories”, TR 537 NORDTEST Report, ed. 3.1

ISO 5725-1-6: 1994 (E), Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results

ISO 8466-1:1990, Water quality – Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. – Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function

ISO/TS 13530:2009, Water Quality – Guidance on analytical quality control for chemical and physicochemical water analysis

ISO 14911:1998, Water quality – Determination of dissolved Lithium, Sodium, Ammonium, Potassium, Manganese (II), Calcium, Magnesium, Strontium and Barium using Ion Chromatography – Method for water and wastewater

ISO Guide 33: 2000, Uses of certified references materials

“Method 4110B: Determination of anions by ion chromatography with chemical suppression of eluent conductivity”, Standard Methods for the examination of Water and Wastewater (S.M.W.W.), 22nd edition, 2012, APHA-AWWA-WEF

“Method 4500-F⁻ E: Complexone”, Method Standard Methods for the examination of Water and Wastewater (S.M.W.W.), 22nd edition, 2012, APHA-AWWA-WEF

“Method 4500-NO₃⁻ H: Automated Hydrazine Reduction Method”, Standard Methods for the examination of Water and Wastewater, 22nd ed., 2012, APHA-AWWA-WEF

Miskaki P., Lytras E., Kousouris L. and Tzoumerkas P., “Data quality in water analysis: Validation of Ion Chromatographic method for the determination of routine ions in potable water”, Desalination, 213, p.182-188, 2007

Miskaki P., Kagiara A., Tsorova D. and Lytras E., “Automated Photometric Analysis in the quality control of Athens’ water”, 7th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD 2010) International Conference, 2010.

Miskaki P., Kagiara A., Kousouris L., Tzoumerkas P. and Terry Pike, “Automated Photometric Analysis for the water and environmental laboratory”, IMA 2007, 5th International Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications, 2007

“Oxidised Nitrogen in Waters, 1981”, Methods for the Examination of Waters and Associated Materials (M.E.W.A.M.), Great Britain

“Phosphorus in Waters, Sewage and Effluents, 1981”, Methods for the Examination of Waters and Associated Materials (M.E.W.A.M.), Great Britain

Standard Methods for the examination of Water and Wastewater (S.M.W.W.), §1020B, 1030C, 1040B, 3020B, 4020B, 22nd edition, 2012, APHA-AWWA-WEF

“Sulphate in Waters, Effluents and Solids, 1988”, Methods for the Examination of Waters and Associated Materials (M.E.W.A.M.), 2nd ed, Great Britain

Δ. Τσοροβά, Αν. Καγιάρα, Φ. Μισκάκη, Ευθ. Λύτρας, Ε.ΥΔ.Α.Π. Α.Ε.

Μετάβαση από την Ιοντική Χρωματογραφία στην Αυτόματη Φωτομετρική Ανάλυση κατά τον έλεγχο της ποιότητας του νερού της Ε.ΥΔ.Α.Π.

5^ο Τακτικό Εθνικό Συνέδριο Μετρολογίας, Εθνικό Ίδρυμα Ερευνών, Αθήνα, 9-10 Μαΐου 2014