ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΝΕΡΟ – ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ

Χαράλαμπος Αλεξόπουλος[1], Βασιλική Σχοινά, Ηλίας Κακουλίδης[1]
Caroline Oster[2] και Paola Fisicaro[2]
[1]ΕΧΗΜ/ΓΧΚ-ΕΙΜ, Χημική Υπηρεσίας Μετρολογίας, Γενικό Χημείο του Κράτους, Αν.Τσόχα 16, 115 21 Αθήνα
[2]LNE, Laboratoire National de Metrologie et d'Essais, Chimie Inorganique, 1 rue Gaston-Boissier, 75015 Paris, FRANCE
e-mail: metrology@gcsl.gr

Περίληψη

Αντικείμενο της κεντρικής σύγκρισης EURAMET.QM-S11 αποτελεί ο προσδιορισμός μετάλλων σε επιφανειακό νερό. Στη συγκεκριμένη σύγκριση συμμετείχε το Εργαστήριο Χημικής Μετρολογίας, με σκοπό την κατοχύρωση ικανοτήτων διακρίβωσης και μέτρησης στη βάση δεδομένων KCDB του BIPM. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με διάταξη φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (HR-ICP-MS) με διαφορετικές τεχνικές ποσοτικοποίησης: (1) μέσω μεθόδου πολλαπλών εξωτερικών προτύπων/κατάλληλης καμπύλης αναφοράς, (2) με μέθοδο παρεμβολής, (3) με σταθερή προσθήκη και (4) με ισοτοπική αραίωση. Στην παρούσα επικοινωνία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, τα αντίστοιχα ισοζύγια αβεβαιοτήτων και αντλούνται συμπεράσματα σχετικά με την ορθότητα των παραπάνω αναλυτικών προσεγγίσεων ποσοτικοποίησης.

Λέξεις-Κλειδιά: ICP-MS, πόσιμο νερό, ορθότητα, αβεβαιότητα.

Summary

EXHM/GCSL-EIM has participated in the EURAMET.QM-S11 K.C. (Key-Comparison) study, organized by TUBITAK-UME in the frame of the EnvCRM project, in order to register its CMC (Calibration & Measurement Capability) in the KCDB (Key Comparison Data Base) in BIPM. The puprose of this K.C. was the determination of trace metals in surface/river water. Measurements were performed in a Thermo Element2 High-resolution HR-ICP-MS, using different quantification techniques: (1) external standard calibration curve, (2) bracketing technique, (3) standard analyte addition technique and (4) isotopic dilution. Determination results as well as their relative uncertainties are presented.

Key-words: ICP-MS, surface water, trueness, uncertainty

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ανάμεσα στους σκοπούς/αρμοδιότητες των μετρολογικών ινστιτούτων (Metrology Institutes, NMI) ή άλλων αναγνωρισμένων ινστιτούτων (Designated Institutes, DI) είναι η συμμετοχή τους σε συγκρίσεις κλειδιά (KCs, Key Comparisons), αποσκοπώντας στην

κατοχύρωση ικανοτήτων βαθμονόμησης και προσδιορισμού ουσιών (CMCs, Calibration & Measurement Capabilities) στη βάση δεδομένων του Διεθνούς Γραφείου Μέτρων και Σταθμών (BIPM). Το Εργαστήριο Χημικής Μετρολογίας/ Γενικό Χημείο του Κράτους, έχει οριστεί ως DI από το Ελληνικό Ινστιτούτο Μετρολογίας (ΕΙΜ) σε θέματα που άπτονται της μετρολογίας στη χημεία, συμμετείχε στη σύγκριση κλειδί EURAMET.QM-S11, αντικείμενο της οποίας ήταν ο προσδιορισμός μετάλλων σε επιφανειακό νερό. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με διάταξη φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (HR-ICP-MS) με διαφορετικές τεχνικές ποσοτικοποίησης

Στην πορεία επίλυσης ενός αναλυτικού προβλήματος, καθοριστικό ρόλο κατέχει η επιλογή της τεχνικής ποσοτικοποίησης.

2. Μεθοδολογία

2.1 Τεχνικές ποσοτικοποίησης

Ανάμεσα στις διαφορετικές μεθόδους για την ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων, ξεχωριστή θέση κατέχουν οι:

1. Μέθοδος πολλαπλών εξωτερικών προτύπων / Καμπύλης αναφοράς (multiple external standards / calibration curve).
2. Μέθοδος παρεμβολής (bracketing).
3. Μέθοδος ενός εξωτερικού προτύπου (single external standard).
4. Μέθοδος πολλαπλών προσθηκών γνωστών ποσοτήτων (multiple standard addition).
5. Μέθοδος εσωτερικού προτύπου (internal standard).

2.1.1 Τεχνική εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης/μέθοδος πολλαπλών εξωτερικών προτύπων (Standard Calibration technique)

Η τεχνική της εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης αποτελεί την πιο απλή και ευρύτερα χρησιμοποιούμενη τεχνική ποσοτικοποίησης. Σε αυτή, το αναλυτικό σήμα (π.χ. απορρόφηση, χτύποι ανά δευτερόλεπτο, εμβαδόν, κτλ) συσχετίζεται με την ποσότητα ουσίας μέσω των διαλυμάτων βαθμονόμησης, ουσιαστικά λαμβάνει χώρα βαθμονόμηση της μετρητικής διάταξης και γενικότερα της μεθόδου με χρήση διαλυμάτων βαθμονόμησης του αναλύτη.

Με σχόλια [ΕΚ1]: Το εμβαδόν είναι σήμα

Μια σειρά διαλυμάτων βαθμονόμησης με διαφορετικές συγκεντρώσεις σε αναλύτη, ομοιόμορφα κατανεμημένες που να καλύπτουν την περιοχή ενδιαφέροντος, παρασκευάζονται και μετρούνται στη διαθέσιμη αναλυτική διάταξη. Με τον τρόπο αυτό κατασκευάζεται διάγραμμα αναλυτικού σήματος ως προς συγκέντρωση αναλύτη/ουσίας και υπολογίζεται η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης.

Όλα τα μοντέλα που περιγράφουν τη σχέση μεταξύ y (αναλυτικό σήμα) και c (ποσότητας αναλύτη) μπορούν να παρασταθούν από τη γενική συνάρτηση:

$$y = f(x, a, b_1 \ldots, b_m),$$

όπου, a, b_1, …, b_m είναι παράμετροι της συνάρτησης

Με σχόλια [ΕΚ2]: Αυτό δεν το καταλαβαίνω – τα a,b δεν είναι σταθερές της συνάρτησης;

Για τις περισσότερες αναλυτικές τεχνικές (π.χ. αέρια/υγρή χρωματογραφία, ατομική απορρόφηση, UV/Vis) η καμπύλη βαθμονόμησης φαίνεται να ακολουθεί το γραμμικό μοντέλο και επομένως η γραμμική μέθοδος προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων (linear least square regression) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της.

Η συγκέντρωση/ποσότητα του αναλύτη στο υπό εξέταση δείγμα υπολογίζεται από την καμπύλη βαθμονόμησης που έχει κατασκευαστεί (σε κάθε περίπτωση το σήμα πρέπει να βρίσκεται εντός της περιοχής εργασίας/εφαρμογής της μεθόδου προσδιορισμού).
Για τον υπολογισμό της ποσότητας του αναλύτη στο δείγμα και της αβεβαιότητας μέτρησης, γίνονται οι παρακάτω παραδοχές:

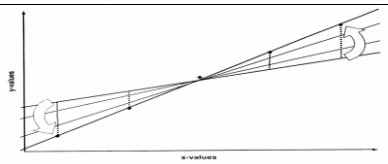
(1) οι τιμές του άξονα x (ποσότητα αναλύτη/συγκέντρωση) στερούνται σφάλματος.

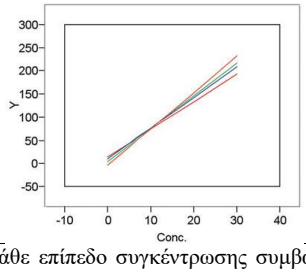
(2) η αβεβαιότητα της πειραματικής διαδικασίας ακολουθεί την κανονική κατανομή.

Με σχόλια [ΕΚ3]: Αβεβαιότητα ακολουθεί κανονική κατανομή?

Υπολογίζοντας την αβεβαιότητα του τελικού αποτελέσματος για την ποσότητα του αναλύτη στο υπό εξέταση δείγμα, η συνεισφορά της αβεβαιότητας από την καμπύλη βαθμονόμησης φαίνεται να παίζει κύριο/καθοριστικό ρόλο.
Κρίσιμα σημεία που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά την υιοθέτηση της τεχνικής ποσοτικοποίησης με κατασκευή εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης.

1. Με τη χρήση των διαλυμάτων βαθμονόμησης, μπορούν να ανιχνευθούν, ανάλογα με την αναλυτική διάταξη που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό, αποκλίσεις από γραμμικότητα (π.χ. για προσδιορισμό βαρέων μετάλλων με ατομική απορρόφηση, η γραμμική περιοχή εκτείνεται μέχρι απορροφήσεις 0.8, ενώ με ICP παρουσιάζεται μεγαλύτερη δυναμική περιοχή).
2. Η ποσότητα του αναλύτη σε λευκό δείγμα πρέπει να προσδιορίζεται και να λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς.
3. Με σκοπό να εφαρμοστεί η εξωτερική καμπύλη βαθμονόμησης ως τεχνική ποσοτικοποίησης, είναι απαραίτητο να εξασφαλιστεί ότι τα διαλύματα βαθμονόμησης (καθαρά διαλύματα αναλύτη) όπως και τα υπό εξέταση δείγματα (σε υπόστρωμα) επιδεικνύουν ταυτόσημη συμπεριφορά στην αναλυτική διάταξη που θα χρησιμοποιηθεί (π.χ. απουσία ουσιών που τυχόν επηρεάζουν το αναλυτικό σήμα, την απόκριση της μεθόδου). Σε περιπτώσεις παρεμποδίσεων στο υπό εξέταση δείγμα, η τεχνική εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης μπορεί να εφαρμοστεί με εμβολιασμό ποσοτήτων αναλύτη σε υπόστρωμα (μέθοδος αντιστοίχισης μήτρας/σε υπόστρωμα-matrix match).
4. Σε περιπτώσεις ποσοτικού προσδιορισμού μεγάλου αριθμού δειγμάτων μετά την κατασκευή της εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης, η σταθερότητα η καμπύλης βαθμονόμησης και οι μεταβολές της φαίνεται να παίζουν καθοριστικό σημείο για τον υπολογισμό των τελικών αποτελεσμάτων. Αν η ευαισθησία/απόκριση επηρεάζεται από αστάθειες του μετρητικού εξοπλισμού, το σύστημα πρέπει να επαναβαθμονομείται. Σε τέτοιες περιπτώσεις, έλεγχος της αξιοπιστίας της καμπύλης βαθμονόμησης πρέπει να πραγματοποιείται κάθε 10-20 δείγματα.





Σχήμα 1. Μεταβολές στην απόκριση του οργάνου σε κάθε επίπεδο συγκέντρωσης συμβάλλουν καθοριστικά στην αβεβαιότητα του τελικού αποτελέσματος

2.1.2 Μέθοδος παρεμβολής

Η μέθοδος της παρεμβολής είναι μια παραλλαγή της μεθόδου εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης. Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης υπολογίζεται με τη χρήση δύο προτύπων διαλυμάτων βαθμονόμησης, των οποίων οι ποσότητες του αναλύτη περικλείουν την αναμενόμενη τιμή του αναλύτη στο δείγμα προς εξέταση. Σε αυτή την περίπτωση μόνο ένα μικρό τμήμα της καμπύλης βαθμονόμησης λαμβάνεται υπόψη για τους υπολογισμούς.

Το πλεονέκτημα της τεχνικής παρεμβολής είναι ότι επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ακρίβεια στο αποτέλεσμα και αυτό συνοδεύεται από μικρότερη αβεβαιότητα. Επιπρόσθετα, η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε μη γραμμικές περιοχές της καμπύλης βαθμονόμησης (χρησιμοποιώντας το τμήμα της καμπύλης μεταξύ δυο σημείων / προτύπων που περικλείουν (bracketing) το σήμα του αγνώστου και το οποίο τμήμα θεωρείται γραμμικό-αφού εμφανίζονται παραπλήσιες ποσότητες αναλύτη στο δείγμα και στα διαλύματα βαθμονόμησης).

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του αναλύτη στο λευκό δείγμα πρέπει να υπολογίζεται και να λαμβάνεται υπόψη στην αξιολόγηση. Η τεχνική με αντιστοίχιση μήτρας χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα με την τεχνική παρεμβολής.

2.1.3. Μέθοδος ενός εξωτερικού προτύπου (one point calibration)

Με σχόλια [ΕΚ4]: Μήπως μέθοδος βαθμονόμησης ενός σημείου??

Η μέθοδος με ένα εξωτερικό πρότυπο (ενός σημείου βαθμονόμησης) χρησιμοποιείται ευρύτατα σε προσδιορισμούς ρουτίνας. Χρησιμοποιείται στις περιπτώσεις όπου η μέθοδος παρουσιάζει γραμμική καμπύλη βαθμονόμησης και διέρχεται από την αρχή των αξόνων, όταν δηλαδή η αποτέμνουσα (α) είναι μηδέν. Σε σχέση με την κατασκευή εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης, η συνεισφορά της αβεβαιότητας είναι πολύ μικρή. Σε περιπτώσεις προσδιορισμών ρουτίνας πρέπει να υπάρχει κατάλληλα περιγραμμένη διαδικασία ελέγχου/αξιολόγησης της καμπύλης βαθμονόμησης από ένα σημείο (παρακολούθηση υλικού ελέγχου ποιότητας/δείγμα QC, κλήσης καμπύλης βαθμονόμησης, κτλ)

2.1.4.Μέθοδος πολλαπλών γνωστών προσθηκών αναλύτη

Η τεχνική της προσθήκης γνωστών ποσοτήτων αναλύτη συχνά χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου η σύσταση του υποστρώματος είναι άγνωστη και τυχόν παρεμποδίσεις παρούσες. Στην τεχνική αυτή το ίδιο το άγνωστο δείγμα χρησιμοποιείται για την αντιστοίχιση υποστρώματος. Αρχικά αναλύεται το άγνωστο δείγμα. Στη συνέχεια, Ν υποδείγματα αγνώστου δείγματος εμβολιάζονται με αυξανόμενες ποσότητες αναλύτη. Εφόσον είναι απαραίτητο, ακολουθεί αραίωση στον ίδιο τελικό όγκο. Η αξιολόγηση επιτυγχάνεται προεκτείνοντας την καμπύλη βαθμονόμησης σε σήμα = 0. Η τεταγμένη επί την αρχή αντιστοιχεί στην ποσότητα του αναλύτη στο υπό εξέταση δείγμα.

Η τεχνική της προσθήκης γνωστών ποσοτήτων αναλύτη παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι κάθε άγνωστο δείγμα βαθμονομείται ξεχωριστά, συνεπώς η επίδραση παρεμποδίσεων ελαχιστοποιείται. Αν και πολύ ακριβής ως τεχνική ποσοτικοποίησης, αποτελεί μια πολύ χρονοβόρα διαδικασία που γενικά δεν ακολουθείται σε προσδιορισμούς ρουτίνας.

Το περιεχόμενο του αναλύτη στο λευκό δείγμα πρέπει να προσδιοριστεί και να ληφθεί υπόψη στην τελική αξιολόγηση/υπολογισμό.

2.1.5. Μέθοδος εσωτερικού προτύπου

Η τεχνική εφαρμόζεται κυρίως σε περιπτώσεις που παρατηρούνται μεταβολές στην ευαισθησία/απόκριση της μετρητικής διάταξης από μέτρηση σε μέτρηση και σε μη απόλυτα επαναλαμβανόμενη επίδραση του υποστρώματος σε διαδικασίες της μεθόδου, όπως την εκχύλιση του αναλύτη και άλλες κατεργασίες του δείγματος.

Τόσο στα διαλύματα βαθμονόμησης, όσο και στα υπό εξέταση δείγματα, προστίθεται κατάλληλη ποσότητα ουσίας (εσωτερικό πρότυπο, internal standard, IS) (που δεν υπάρχει στο δείγμα), η οποία παρουσιάζει παρόμοιες φυσικοχημικές ιδιότητες με τον αναλύτη και μπορεί να προσδιορίζεται εκλεκτικά.

Σε περιπτώσεις προκατεργασίας του δείγματος, το εσωτερικό πρότυπο προστίθεται στην αρχή και υπόκειται σε όλα τα στάδια κατεργασιών όπως και ο αναλύτης, οπότε γίνεται άμεση διόρθωση ως προς ανάκτηση.

Ειδικά σε περιπτώσεις που η αναλυτική τεχνική περιλαμβάνει ως ανιχνευτή φασματόμετρο μάζας, το ιδανικό εσωτερικό πρότυπο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι κάποιο επισημασμένο ανάλογο του αναλύτη.

Με σχόλια [EK5]: Εδώ όμως που μιλάμε για μέταλλα, μήπως θα πρέπει να μιλήσουμε για άλλα μέταλλα ή ισότοπα μετάλλων?

2.2. Φασματομετρία μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS)

Στο πλαίσιο της σύγκρισης EURAMET QM.S11, ζητήθηκε από τα μετρολογικά/ορισμένα ινστιτούτα ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης As, Cd, Ni, Pb και Se σε επιφανειακό νερό (νερό ποταμιού). Οι προσδιορισμοί πραγματοποιήθηκαν από το ΕΧΗΜ/ΓΧΚ-ΕΙΜ με τη χρήση συστήματος φασματομετρίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού, μοντέλο Thermo Element2, (HR-ICP/MS). Για τον προσδιορισμό και τη βαθμονόμηση του συστήματος, πρέπει να ληφθούν υπόψη τόσο οι φασματικές (ισοβαρείς παρεμποδίσεις από άλλα στοιχεία στη μέτρηση του συγκεκριμένου m/z), όσο και οι φυσικές παρεμποδίσεις (άλατα ή οργανικοί διαλύτες, είδος και συγκέντρωση οξέων, μεταβολή φυσικών ιδιοτήτων του διαλύματος, κτλ). Συχνά προτείνεται η χρήση ενός εσωτερικού προτύπου για την αυτόματη διόρθωση των αποτελεσμάτων ως προς ανάκτηση/απόκριση της μετρητικής διάταξης.

2.2.1 Μέθοδος εσωτερικού προτύπου (internal standard, I.S.) στην τεχνική ICP-MS

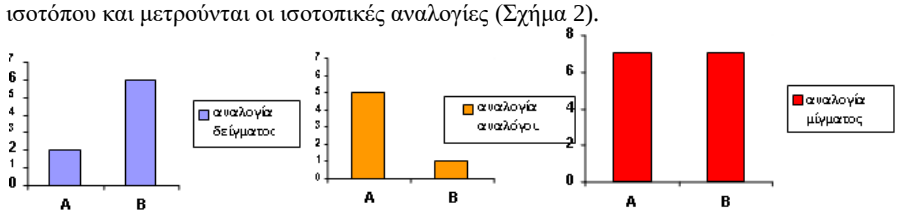
Χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο ένα διαφορετικό στοιχείο από αυτό που προσδιορίζεται, το οποίο ιδανικά θα πρέπει να έχει παρόμοιες ιδιότητες με το προς προσδιορισμό στοιχείο, δηλαδή παραπλήσια ατομική μάζα και ενέργεια ιονισμού. Το εσωτερικό πρότυπο που επιλέγεται δεν πρέπει να είναι συστατικό του δείγματος. Εφόσον είναι δυνατό, ως εσωτερικό πρότυπο επιλέγεται ένα μονοϊσοτοπικό στοιχείο.

2.2.2 Μέθοδος ισοτοπικής αραίωσης (Isotope Dilution, ID)

Η τεχνική αυτή προβλέπει τη χρήση ισότοπου του προς προσδιορισμό στοιχείου ως εσωτερικό πρότυπο (Σχήμα 2). Ως εσωτερικό πρότυπο, επιλέγεται το ίδιο στοιχείο που προσδιορίζουμε, σε διαφορετική όμως ισοτοπική αναλογία από τη φυσική (αυτή του δείγματος), έτσι ώστε να λαμβάνεται τελικά ισοδύναμη απόκριση για τα δύο ισότοπα στον ανιχνευτή της αναλυτικής συσκευής.

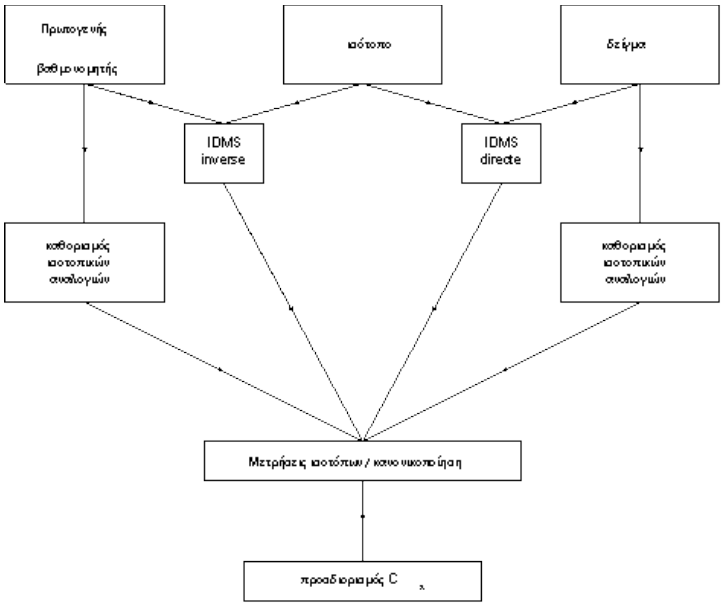
Ο προσδιορισμός μετάλλων με τεχνική ισοτοπικής αραίωσης χαρακτηρίζεται από υψηλή ακρίβεια, επαναληψιμότητα, ορθότητα και ανθεκτικότητα. Αν και το κόστος των ισοτόπων που χρησιμοποιούνται για εμβολιασμό είναι υψηλό, η τεχνική της ισοτοπικής αραίωσης επιλέγεται για χρήση από την πλειοψηφία των μετρολογικών ινστιτούτων σε παγκόσμια κλίμακα.

Για τον προσδιορισμό ενός στοιχείου με φασματομετρία μάζας και ισοτοπική αραίωση, απαιτείται ο ακριβής υπολογισμός της ποσότητας του ισοτόπου που θα προστεθεί στο δείγμα, ώστε τελικά στο μίγμα τα σήματα που λαμβάνονται να είναι ισοδύναμα (Σχήμα 2). Για τον ακριβή υπολογισμό της ποσότητας του ισοτόπου, ακολουθείται η πειραματική διαδικασία του ανάστροφου IDMS πειράματος (inverse IDMS), σύμφωνα με το οποίο παρασκευάζεται δ/μα βαθμονομητή γνωστής συγκέντρωσης, προστίθεται ποσότητα ισοτόπου και μετρούνται οι ισοτοπικές αναλογίες (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Βασική αρχή πειραματικής διαδικασίας ισοτοπικής αραίωσης

Στη συνέχεια εκτελείται το πείραμα (direct IDMS), σύμφωνα με το οποίο συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος εμβολιάζεται με γνωστή ποσότητα ισοτόπου και μετρούνται οι ισοτοπικές αναλογίες (Σχήμα 3). Με μια σειρά υπολογισμών προκύπτει η συγκέντρωση του στοιχείου στο δείγμα και η αβεβαιότητά της.



Σχήμα 3. Σχεδιασμός πειραματικής διαδικασίας ισοτοπικής αραίωσης IDMS.

Ο υπολογισμός των συνεισφορών των αβεβαιοτήτων, μέσω διάδοσης σφαλμάτων έγινε κατά GUM. Σε κάθε περίπτωση υπολογίζεται η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα.

$$\frac{u_c(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 + \ldots + \left(\frac{u(x_i)}{x_i}\right)^2}$$

3. Αποτελέσματα - Συμπεράσματα

Αντικείμενο της κεντρικής σύγκρισης EURAMET.QM-S11 αποτελεί ο προσδιορισμός μετάλλων σε επιφανειακό νερό. Στη συγκεκριμένη σύγκριση συμμετείχε το Εργαστήριο Χημικής Μετρολογίας, με σκοπό την κατοχύρωση ικανοτήτων διακρίβωσης και μέτρησης στη βάση δεδομένων KCDB του BIPM. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με διάταξη φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (HR-ICP-MS) με διαφορετικές τεχνικές ποσοτικοποίησης.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα ΕΧΗΜ/ΓΧΚ-ΕΙΜ, όπως αυτά υποβλήθηκαν στα πλαίσια της σύγκρισης EURAMET QM.S11.

Bottle No.	Run No.	Sample mass (g)	Mass fractions (μg/kg)				
			As	Cd	Ni	Pb	Se
Supplementary (S) or Pilot (P)			S			S	
	1	10	18,97	0,537	14,74	13,01	4,31
	2	10	18,87	0,523	14,58	12,87	4,12
	3	10	19,02	0,536	14,95	13,14	3,97
	1	10	19,04	0,542	14,85	12,84	4,02
	2	10	18,81	0,521	14,65	13,14	3,94
	3	10	19,03	0,517	14,47	12,91	4,12
Mean			18,96	0,529	14,71	12,99	4,08
Standard Deviation			0,10	0,010	0,18	0,13	0,14
Combined standard uncertainty (u_c)			0,37	0,024	0,32	0,20	0,22
Coverage factor (k)			2	2	2	2	2
Expanded uncertainty (U)			0,74	0,049	0,63	0,40	0,44

Πίνακας 2. Αποτελέσματα ΕΧΗΜ/ΓΧΚ-ΕΙΜ, χρησιμοποιώντας τις διαφορετικές μεθόδους ποσοτικοποίησης που παρουσιάστηκαν παραπάνω.

	As (μg/kg)		**Cd (μg/kg)**		**Ni (μg/kg)**		**Pb (μg/kg)**		**Se (μg/kg)**	
	C	u	C	u	C	u	C	u	C	u
(i)	12,82	1,284	0,81	0,124	12,55	0,915	11,15	0,768	3,74	0,371
(ii)	13,19		0,713		13,21		12,12		4,28	
(iii)	12,9		0,68		13,65		12,30		4,19	
(iv)	18,96	0,37								
(v)			0,529	0,024	14,71	0,32	12,99	0,20	4,08	0,22
(vi)	15,09									
(vii)	**15,35**		**0,522**		**14,465**		**13,480**		**4,95**	

(i) με εξωτερική καμπύλη βαθμονόμησης

(ii) με εξωτερική καμπύλη βαθμονόμησης τεχνική αντιστοίχησης μήτρας (για την κατασκευή της εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκαν τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς: Analytical Reference Material TM-15.2, TM-23.4, TM-25.4 Environment Canada)

(iii) τεχνική παρεμβολής

(iv) τεχνική γνωστών πολλαπλών προσθηκών αναλύτη (εμβολιασμός με πιστοποιημένο υλικό αναφοράς NIST SRM 3103, σε επίπεδα 0.5x. 0.75x, 1.0x)

(v) μέθοδος ισοτοπικής αραίωσης: (1) Cd, εμβολιασμός με ισότοπο 111Cd-παρακολούθηση 111Cd & 114Cd, (2) Pb, εμβολιασμός με ισότοπο 206Pb-παρακολούθηση 206Pb & 208Pb, (3) Se εμβολιασμός με ισότοπο 77Se-παρακολούθηση 76Se, 77Se & 78Se, (4) Ni εμβολιασμός με ισότοπο 60Ni-παρακολούθηση 58Ni & 60Ni. Ως βαθμονομητές χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω πιστοποιημένα υλικά αναφοράς: (1) NIST SRM 3108, (2) NIST SRM 3128, (3) NIST SRM 3149 και (4) NIST SRM 3136 αντίστοιχα.

(vi) μέθοδος γνωστών πολλαπλών προσθηκών αναλύτη με χρήση εσωτερικού προτύπου (εμβολιασμός με πιστοποιημένο υλικό αναφοράς NIST SRM 3103a, σε επίπεδα 0.5x. 0.75x, 1.0x και χρήση Ge, ως εσωτερικού προτύπου).

(vii) προκαταρτικές τιμές αναφοράς για τη διεργαστηριακή σύγκριση EURAMET.QM-S11, λαμβάνοντας υπόψη τη διάμεση τιμή των αποτελεσμάτων που έχουν υποβληθεί.

Από τον Πίνακα 2 προκύπτει ότι χρησιμοποιώντας διαφορετικές τεχνικές ποσοτικοποίησης, διαφορετικά αποτελέσματα μπορούν να υπολογιστούν για το ίδιο υλικό. Σημειώνεται ότι η ποσοτικοποίηση μέσω εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης, συνήθως οδηγεί σε σημαντική συνεισφορά στην αβεβαιότητα της μέτρησης. Προσοχή πρέπει να λαμβάνεται στη χρήση εξωτερικής καμπύλης βαθμονόμησης με χρήση υδατικών διαλυμάτων των αναλυτών-σε κάθε περίπτωση πρέπει να εξετάζεται και η επίδραση υποστρώματος. Ενδείκνυται η χρήση υλικών με αντιστοίχιση υποστρώματος για την βαθμονόμηση μιας αναλυτικής συσκευής αν και: (i) δεν υπάρχει πάντα διαθεσιμότητα τέτοιου είδους υλικών (ii) υπάρχει διαθεσιμότητα υλικών αλλά όχι σε κατάλληλες διαφορετικές συγκεντρώσεις αναλυτών, (iii) το κόστος μιας τέτοιας επιλογής, είναι υψηλό. Σε κάθε περίπτωση, όπως φαίνεται και από τα δεδομένα του Πίνακα 2, η χρήση της μεθόδου ICP-MS με ισοτοπική αραίωση για τον προσδιορισμό βαρέων μετάλλων είναι η πιο αξιόπιστη, ακριβής μέθοδος που χαρακτηρίζεται από τις μικρότερες αβεβαιότητες μέτρησης.

4. Βιβλιογραφία

Koscielniak, P., Wieczorek, M., '*Univariate analytical calibration methods and procedures. A review*', Analitica Chimica Acta, 944, 14-28, 2016.
Andersen, J.E.T., '*The standard addition method revisited*', Trends in Analytical Chemistry, 89, 21-33, 2017.
Tresl, I., Quetel, Chr., '*Low uncertainty reverse Isotope Dilution ICP/MS applied to certifying an Isotopically enriched Cd candidate reference material: a case study*', Journal of the American Society for Mass Spectrometry, Volume 16, Issue 5, 708-716, 2005.
Vassileva, E., Hoenig, M., '*Determination of the total and extractable mass fractions of cadmium and lead in mineral feed by using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry*', Analytica Chimica Acta, 701, 37– 44, 2011.
Heumann KG, '*Isotope-dilution ICP-MS for trace element determination and speciation: from a reference method to a routine method?*', Anal Bioanal Chem., 378(2), 318-329, 2004.
Vogl, J., '*Measurement uncertainty in single, double and triple isotope dilution mass spectrometry', Rapid Communications in Mass Spectrometry*', Volume 26, Number 3, Page 275, 2012.