ΕΠΙΔΟΣΗ ΤΡΙΩΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΟΣΟΤΙΚΟ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΔΥΟ ΥΠΟΨΗΦΙΑ ΠΡΟΣ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΥΛΙΚΑ ΑΝΑΦΟΡΑΣ

Φώτης Τσόπελας[1] , Λαμπρινή- Αρετή Τσακανίκα[1], Θεοπίστη Λυμπεροπούλου[2], Κλάους Όξενκιουν[1], Όλγα Σερίφη[1], A. Isleyen[3] και Μαρία Όξενκιουν- Πετροπούλου[1]

[1] **Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15780 Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου.**

[2]**Κέντρο Περιβάλλοντος και Ποιότητας Ζωής, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., Ηρώων Πολυτεχνείου 9, 15780 Πολυτεχνειούπολη Ζωγράφου.**

[3]**TÜBITAK UME- National Metrology Institute, Kocaeli, Turkey.**

e-mail: ftsop@central.ntua.gr

Περίληψη

Ο αξιόπιστος προσδιορισμός χημικών ειδών σε περιβαλλοντικά δείγματα, όπως υπόγεια και επιφανειακα ύδατα και ιζήματα είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την Περιβαλλοντική Επιστήμη και αποτελεί πρόκληση για την σύγχρονη Αναλυτική Χημεία. Η δυσκολία των ποσοτικών αυτών προσδιορισμών έγκειται στις ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις των αναλυτών και της πολυπλοκότητας του μητρικού υλικού στην περίπτωση εδαφών και ιζημάτων. Ο έλεγχος εγκυρότητας των μεθόδων χημικής ανάλυσης που εφαρμόζονται απαιτεί την ύπαρξη κατάλληλων πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (CRMs). Το ερευνητικό πρόγραμμα "Matrix reference materials for environmental analysis" (ENVCRM) (http://envcrm.com/wp) αποσκοπεί στην ανάπτυξη νέων πιστοποιημένων υλικών αναφοράς και βασίζεται σε διεργαστηριακές δοκιμές στις οποίες συμμετέχουν έμπειρες ερευνητικές ομάδες 9 ερευνητικών φορέων από 8 χώρες και συντονίζεται από από το Εθνικό Μετρολογικό Ινστιτούτο της Τουρκίας TUBITAK UME.

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, δυο υποψήφια προς πιστοποίηση υλικά, ένα δείγμα ύδατος ποταμιού προέλευσης Κωνσταντινούπολης Τουρκίας και ένα δείγμα ιζήματος προερχόμενο από μια βιομηχανική περιοχή της Άγκυρας Τουρκίας αναλύθηκαν ως προς συνολικά 11 ιχνοστοιχεία (Ni, Pb, As, Cr, Co, Mn, Cu, Zn, Cd, Hg, Se). Χρησιμοποιήθηκαν τρεις αναλυτικές τεχνικές και συγκεκριμένα η φασματομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES), η φασματομετρία μαζών με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) και η ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία (ASV). Για τα ιζήματα βρέθηκε πως η πλέον κατάλληλη προκατεργασία περιλάμβανε την χώνευση τους με μείγμα HCl και HNO_3 σε αναλογία 3:1 παρουσία υπερήχων. Η ποσοτικοποίηση των παραπάνω μετάλλων πραγματοποιήθηκε με χρήση καμπύλης αναφοράς, εσωτερικού προτύπου και μεθόδου σταθερής προσθήκης. Οι τρεις τεχνικές αξιολογήθηκαν ως προς την πιστότητα και την αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων.

Λέξεις-Κλειδιά: Ιχνοστοιχεία, πιστοποιημένα υλικά αναφοράς, φασματομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, φασματομετρία μαζών με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία

Abstract

The reliable quantification of chemical species in environmental samples, such as groundwater and surface water samples and sediments, constitutes an important issue for Environmental Sciences and a challenging topic for the modern Analytical Chemistry. The difficulty in such determinations relies on the ultratrace levels of analytes and the complexity of matrices in the case of sediments. Quality control of the applied analytical approaches necessitates appropriate certified reference materials (CRMs). The project "Matrix reference materials for environmental analysis" (ENVCRM) (http://envcrm.com/wp) aims to develop new certified reference materials for environmental analysis and it is based on an interlaboratory comparison with the participation of 9 partners as metrological institutes, universities/ research centers from 8 different countries and it is coordinated by the National Metrological Institute of Turkey, TUBITAK UME.
In this work, two candidate reference materials, namely a river water sample from Istanbul, Turkey and a sediment sample, coming from Ankara, Turkey, were analyzed for 11 trace elements, specifically Ni, Pb, As, Cr, Co, Mn, Cu, Zn, Cd, Hg and Se. Three analytical methods were implemented; inductively coupled plasma- optical emission spectrometry (ICP-OES), inductively coupled plasma- mass spectrometry (ICP-MS) and anodic stripping voltammetry (ASV). In the case of sediments, it was found that the most appropriate treatment involves their ultrasonic digestion using a 3:1 mixture of HCl and HNO_3. Quantification of the metals was obtained using calibration curve, internal standard and standard addition technique. The three analytical techniques were evaluated in terms of precision and uncertainty of results.

Keywords: trace elements, certified reference materials, inductively coupled plasma optical emission spectrometry, inductively coupled plasma- mass spectrometry, anodic stripping voltammetry

1. Εισαγωγή

Οι ανθρωπογενείς δράσεις φέρουν σοβαρές επιπτώσεις στη μόλυνση νερών, εδαφών και ιζημάτων, τα οποία αποτελούν και τους τελικούς αποδέκτες. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής και έρευνας αφού μπορεί να αποδειχθούν επικίνδυνα για το οικοσύστημα και την ανθρώπινη υγεία. Πλήθος μελετών διεξάγονται προς την κατεύθυνση αυτή και αποδεικνύουν το τεράστιο ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Η αξιοπιστία και η ακρίβεια του προσδιορισμού της ολικής συγκέντρωσης των στοιχείων είναι πολύ σημαντική, ώστε να ληφθούν χρήσιμες πληροφορίες τόσο για τη γένεση των εδαφών όσο και για τα επίπεδα ρύπανσης και την προστασία του οικοσυστήματος. Συχνά ο ποσοτικός προσδιορισμός αποδεικνύεται δύσκολος λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων των ρυπαντών και της πολυπλοκότητας των μητρών, ιδιαίτερα σε περιβαλλοντικά δείγματα (matrices), όπως τα εδάφη και τα ιζήματα. Ποικίλες αναλυτικές τεχνικές αναπτύσσονται και συνεχώς εξελίσσονται για γρήγορο και με ακρίβεια προσδιορισμό των στοιχείων, εστιάζοντας

Φώτης Τσόπελας, Λαμπρινή- Αρετή Τσακανίκα, Θεοπίστη Λυμπεροπούλου, Κλάους Όξενκιουν, Όλγα Σερίφη, A. Isleyen και Μαρία Όξενκιουν- Πετροπούλου, Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας, Σχολή Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π.

τόσο στην προκατεργασία/χώνευση του δείγματος όσο και στην επιλογή της καταλληλότερης αναλυτικής τεχνικής, η οποία θα συνδυάζει το μικρό χρόνο ανάλυσης με τις περισσότερες πληροφορίες για τη σύσταση του δείγματος.

Η διαλυτοποίηση με οξέα ή μίγματά τους με μικροκύματα έχει αποδειχθεί και προτείνεται ως η πιο κατάλληλη μέθοδος για τη χώνευση των πολύπλοκων μητρών, εξαιτίας της παρουσίας οξειδίων, αργιλίου, πυριτικών αλάτων και οργανικών υποστρωμάτων [Lymperopoulou et al., 2017, Bettinelli et al., 2000, Kingston et al., 1997, DIN 38 414 Part 7, 1983, ISO 12914:2012, 2012, ISO 11466:1995, 1995, US EPA, 1986, ISO 11885:2009, 2009]. Η μέθοδος απαιτεί μικρούς χρόνους, χωρίς αναθυμιάσεις και με καλές ανακτήσεις για τα πτητικά στοιχεία. Οι ποσότητες των οξέων που απαιτούνται είναι μικρές με αποτέλεσμα τη βελτίωση των ορίων ανίχνευσης και της συνολικής ακρίβειας της αναλυτικής τεχνικής. Μεταξύ των οξέων που έχουν μελετηθεί το βασιλικό νερό, σύμφωνα και με πρόσφατη έρευνά μας, έχει αποδειχθεί καταλληλότερο για την ανάκτηση πολλών μετάλλων ιδιαίτερα από εδάφη [Lymperopoulou et al., 2017, ISO 11466:1995, 1995].

Για τον έλεγχο της εγκυρότητας των μεθόδων ανάλυσης που εφαρμόζονται απαιτείται η χρήση κατάλληλων πιστοποιημένων υλικών αναφοράς. Τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (Certified Reference Materials – CRMs ή Standards Reference Materials - SRMs) αποτελούν τα πλέον έγκυρα υλικά για τον έλεγχο ποιότητας των αναλυτικών τεχνικών. Πρέπει να είναι ομογενή και σταθερά για ορισμένο χρονικό διάστημα ενώ συνοδεύονται πάντα από πιστοποιητικό, στο οποίο αναφέρεται η ταυτότητα του υλικού, η ποσότητα του μετρούμενου συστατικού, η ιχνηλασιμότητα, η καθαρότητα ή το ποσοστό υγρασίας, αλλά και οδηγίες για την ανασύσταση και την αποθήκευσή του [European co-operation for accreditation, 2003]. Τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς παρασκευάζονται από διεθνείς οργανισμούς ή συμπράξεις ερευνητικών φορέων ή εμπορικές εταιρίες (JRC-IRMM, NIST, WHO, NIBSC, CDC, ATCC/Coriell, NGRL, LGC, Acrometrix, Ad-vanced Biotechnologies, MMQCI κ.λπ.). Τα υλικά αναφοράς χρησιμοποιούνται ως πρότυπα μέτρησης για τον υπολογισμό των αβεβαιοτήτων μέτρησης, της διακρίβωσης του εξοπλισμού μετρήσεων και δοκιμών και την επικύρωση της ορθότητας των μεθόδων. Στις περιπτώσεις πολύπλοκων μητρών, όπως στην περίπτωση των εδαφών και ιζημάτων, τα υλικά αναφοράς πρέπει να επιλέγονται με προσοχή έτσι ώστε η μήτρα τους να είναι ίδια ή παραπλήσια με αυτή των υποψηφίων υλικών προς πιστοποίηση για να λαμβάνονται υπόψη και τα φαινόμενα μήτρας (matrix effects).

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στην συγκριτική μελέτη της ποσοτικοποίησης 11 συνολικά ιχνοστοιχείων: νικελίου (Ni), μολύβδου (Pb), αρσενικού (As), χρωμίου (Cr), κοβαλτίου (Co), μαγγανίου (Mn), χαλκού (Cu), ψευδαργύρου (Zn), καδμίου (Cd), υδραργύρου (Hg) και σεληνίου (Se), σε δύο υποψήφια προς πιστοποίηση υλικά. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τρεις αναλυτικές τεχνικές και συγκεκριμένα η φασματομετρία εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-OES), η φασματομετρία μαζών με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) και η ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία (ASV). Η μελέτη πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος “Matrix reference materials for environmental analysis” (ENVCRM) [ENVCRM, 2015-2018, ISO 17034, 2015, Isleyen et al., 2017]. Το πρόγραμμα έχει ως στόχο την ανάπτυξη νέων πιστοποιημένων υλικών αναφοράς και βασίζεται σε διεργαστηριακές δοκιμές, στις οποίες συμμετέχουν έμπειρες ερευνητικές

ομάδες από συνολικά εννέα ερευνητικούς φορείς από οκτώ χώρες και συντονίζεται από από το Εθνικό Μετρολογικό Ινστιτούτο της Τουρκίας, TUBITAK UME [Isleyen et al., 2017]. Και τα δύο υποψήφια προς πιστοποίηση δείγματα προέρχονται από περιοχές της Τουρκίας και συγκεκριμένα το δείγμα νερού προέρχεται από ποτάμι της Κωνσταντινούπολης (Istanbul), ενώ το δείγμα ιζήματος προέρχεται από μια βιομηχανική περιοχή της Άγκυρας.

2. Μεθοδολογία

2α. Οργανολογία

Ο προσδιορισμός των ιχνοστοιχείων πραγματοποιήθηκε με φασματόμετρο εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, ICP-OES, μοντέλο Optima 7000 DV (Perkin Elmer), με φασματόμετρο μαζών με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, ICP-MS μοντέλο ICap Qc (Thermo), και με το βολταμμετρικό σύστημα, μοντέλο 797 VA Computrace (Metrohm). Στην περίπτωση χρήσης του οργάνου ICP-OES, επιλέχθηκαν μήκη κύματος με βάση την πρότυπη μέθοδο ISO 11885:2009 (E), για την μελέτη της ποιότητας νερού. Ο προσδιορισμός των ιχνοστοιχείων με την τεχνική ICP-MS έγινε στα παρακάτω ισότοπα (εντός παρένθεσης το εσωτερικό πρότυπο-IS- που χρησιμοποιήθηκε): As 75 (IS Ge 72),Cd 111(IS In115), Ni 59(IS Ge 72), Pb 206+207+208 (IS Ir199), Cr 52 (IS Ge72), Zn 66 (IS Ge 72), Cu 63 (IS Ge 72), Co 59 (IS Ge 72), V 51 (IS Sc 45), Sb121 (IS In 115), Hg 202 (IS Ir 191). Στην περίπτωση της ASV χρησιμοπο ιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας το ηλεκτρόδιο αιωρούμενης σταγόνας υδραργύρου (Hanging mercury drop electrode) και προ-ηλεκτρόλυση στα -1200 mV για χρονικό διάστημα 90 s.

Για τη χώνευση των δειγμάτων ιζημάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή START D (Milestone). Για την ποσοτικοποίηση των ιχνοστοιχείων εφαρμόστηκαν οι μέθοδοι της καμπύλης αναφοράς, του εσωτερικού προτύπου και της σταθερής προσθήκης.

2β. Αναλυτική διαδικασία

Η ανάλυση των δειγμάτων νερού με τις τεχνικές ICP-OES και ICP-MS πραγματοποιείται απευθείας στα δείγματα χωρίς κάποια προκατεργασία, ενώ στην περίπτωση χρήσης της τεχνικής ASV σε 9.5 mL δείγματος νερού προστίθενται 0.5 mL ηλεκτρολύτη 0.5 M CH_3COONa/ KCl.

Για την ανάλυση των δειγμάτων ιζημάτων, 0.5 g δείγματος τοποθετούνται σε δοχείο από teflon μαζί με 12 mL βασιλικού νερού (aqua regia: μείγμα υπερκαθαρών π.HCl/ π.HNO_3 σε αναλογία 3:1). Κάθε δοχείο θερμαίνεται σε συσκευή μικροκυμάτων μέχρι τους 180°C για 5.5 min και παραμένουν στους 180°C για ακόμα 9.5 min. Ακολούθως, τα διαλύματα μεταφέρονται σε ογκομετρικές φιάλες των 25 mL, πληρώνονται έως τη χαραγή με υπερκαθαρό νερό και αναλύονται άμεσα [Lymperopoulou et al., 2017].

2.1 Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων στο δείγμα ύδατος

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο δείγμα ύδατος παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Όπως προκύπτει, η μέθοδος ICP-MS εμφανίζει πολύ καλή πιστότητα, ενώ αντίστοιχα καλή είναι και η πιστότητα της ASV για τα ιχνοστοιχεία Cd και Pb, όπου και χρησιμοποιήθηκε. Τα αποτελέσματα των δυο τεχνικών για τα δυο αυτά ιχνοστοιχεία είναι συγκρίσιμα. Για λόγους αξιολόγησης της εγκυρότητας των αποτελεσμάτων των δυο τεχνικών, αλλά και εκτίμησης της αβεβαιότητας χρησιμοποιήθηκε το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς ERM- CA 615 (groundwater). Για καμία μέτρηση δεν τεκμηριώνεται η ύπαρξη συστηματικού σφάλματος με βάση την δοκιμασία t. Η αβεβαιότητα υπολογίσθηκε στην βάση της συνεισφοράς της πιστότητας των αποτελεσμάτων και των στοιχείων επικύρωσης με βάση το πρότυπο υλικό ERM- CA 615.

Πίνακας 1: Επίδοση τεχνικών ICP-MS και ASV κατά τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων As, Cd, Ni, Pb και Se στο δείγμα νερού

Ιχνοστοιχείο	Αναλυτική τεχνική			
	ICP-MS		ASV	
	Συγκέντρωση (μg / L)	Διευρυμένη αβεβαιότητα	Συγκέντρωση (μg/ L)	Διευρυμένη αβεβαιότητα
As	17.1 ± 0.3[1]	8%		
Cd	0.56 ± 0.01[1]	10%	0.58 ± 0.01[1]	11%
Ni	15.0 ± 0.2[1]	5%		
Pb	13.8 ± 0.1[1]	9%	14.7 ± 0.2[1]	9%
Se	5.5 ± 0.1[1]	3%		

[1] Τυπική απόκλιση 3 ανεξάρτητων προσδιορισμών, καθένας εκ των οποίων διεξάγεται με 4 επαναλήψεις

Στην περίπτωση του σεληνίου, για το οποίο δεν δίνεται πιστοποιημένη τιμή στο πρότυπο υλικό ERM- CA 615 χρησιμοποιήθηκαν πειράματα ανάκτησης. Η αβεβαιότητα προκύπτει περίπου κατά 70% από τα στοιχεία επικύρωσης και κατά 30% από την πιστότητα των αποτελεσμάτων. Για τον υπολογισμό της διευρυμένης αβεβαιότητας χρησιμοποιήθηκε συντελεστής κάλυψης ίσος με 2.

2.2 Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων στο δείγμα ιζήματος

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο δείγμα ιζήματος παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 2.

Η μέθοδος ICP-MS εμφανίζει αξιόλογη πιστότητα και ακολουθεί η μέθοδος ICP-OES με εξαίρεση τον Cu, όπου η βολταμμετρία παρουσιάζει πολύ καλή επαναληψιμότητα μετρήσεων. Τα ιχνοστοιχεία Cd, Hg και Sb δεν ήταν δυνατό να ποσοτικοποιηθούν με ICP-OES λόγω των πολύ χαμηλών τους συγκεντρώσεων. Γενικά, τα αποτελέσματα των τριών τεχνικών είναι συγκρίσιμα. Μεγαλύτερη διασπορά εμφανίζεται για τον Cu, ενώ η καλύτερη συμφωνία μεταξύ των τριών αναλυτικών μεθόδων επιτεύχθηκε για τον Zn. Για τον έλεγχο εγκυρότητας των προσδιορισμών και τον υπολογισμό των αβεβαιοτήτων

χρησιμοποιήθηκε πρότυπο υλικό ERM-CC 141 (Loam soil), με πιστοποιημένες τιμές όλων των ιχνοστοιχείων εκτός των Sb και V.
Για καμία μέτρηση δεν τεκμηριώνεται η ύπαρξη συστηματικού σφάλματος με βάση την δοκιμασία t. Η αβεβαιότητα υπολογίσθηκε στην βάση της σευνεισφοράς της πιστότητας των αποτελεσμάτων και των στοιχείων επικύρωσης με βάση το πρότυπο υλικό ERM-CC 141. Στην περίπτωση των Sb και V για τον υπολογισμό της συνεισφοράς των στοιχείων επικύρωσης στην αβεβαιότητα των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν πειράματα ανάκτησης. Όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων νερού, η αβεβαιότητα προκύπτει περίπου κατά 70% από τα στοιχεία επικύρωσης και κατά 30% από την πιστότητα των αποτελεσμάτων. Για τον υπολογισμό της διευρυμένης αβεβαιότητας χρησιμοποιήθηκε συντελεστής κάλυψης ίσος με 2.

Πίνακας 2: Επίδοση τεχνικών ICP-OES, ICP-MS και ASV για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, V και Zn στο δείγμα ιζήματος

Ιχνοστοιχείο	Αναλυτική Τεχνική					
	ICP-OES		ICP-MS		ASV	
	(μg / kg)[1]	Διευρ. Αβ.	(μg / kg)[1]	Διευρ. Αβ.	(μg / kg)[1]	Διευρ. Αβ.
As	65 ± 4	20%	69 ± 4	17%		
Cd			1.2 ± 0.04	18%	1.2 ± 0.2	24%
Co	43 ± 1	13%	40 ± 1	9%		
Cr	58 ± 4	15%	69 ± 4	12%		
Cu	76 ± 6	19%	61 ± 4	14%	72 ± 2	12%
Hg			0.30 ± 0.01	22%		
Ni	53 ± 3	13%	49 ± 2	11%		
Pb	65 ± 3	14%	63 ± 3	11%	72 ± 7	20%
Sb			1.5 ± 0.1	5%		
V	65 ± 3	9%	68 ± 2	5%		
Zn	133 ± 4	11%	130 ± 4	9%	132 ± 9	18%

[1] Τυπική απόκλιση 3 ανεξάρτητων προσδιορισμών, καθένας εκ των οποίων διεξάγεται με 4 επαναλήψεις

Για καμία μέτρηση δεν τεκμηριώνεται η ύπαρξη συστηματικού σφάλματος με βάση την δοκιμασία t. Στην περίπτωση των Sb και V για τον υπολογισμό της συνεισφοράς των στοιχείων επικύρωσης στην αβεβαιότητα των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν πειράματα ανάκτησης. Όπως και στην περίπτωση των δειγμάτων νερού, η αβεβαιότητα προκύπτει περίπου κατά 70% από τα στοιχεία επικύρωσης και κατά 30% από την πιστότητα των

αποτελεσμάτων. Για τον υπολογισμό της διευρυμένης αβεβαιότητας χρησιμοποιήθηκε συντελεστής κάλυψης ίσος με 2.

3. Συμπεράσματα – Πρόταση

Η τεχνική ICP-MS παρουσίασε την καλύτερη επίδοση στα δείγματα νερών και ιζημάτων με πολύ καλή πιστότητα και σχετικά μικρή αβεβαιότητα των προσδιορισμών. Ωστόσο και οι δυο άλλες τεχνικές ICP-OES και ASV χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία, παρουσιάζοντας αξιόπιστα αποτελέσματα με ικανοποιητική πιστότητα και σχετικά χαμηλή αβεβαιότητα. Η χρήση πρότυπων υλικών αναφοράς δεν οδήγησε στην διαπίστωση συστηματικού σφάλματος, γεγονός που επιβεβαιώνει και την καταλληλότητα και των τριών μεθόδων για ποσοτικούς προσδιορισμούς ιχνοστοιχείων σε περιβαλλοντικά δείγματα.

Ευχαριστίες

Η παρούσα έρευνα χρηματοδοτείται από το πρόγραμμα EMPIR (European Metrology Program for Innovation and Research) που με την σειρά του συγχρηματοδοτείται από τα κράτη- μέλη που συμμετέχουν και από το πρόγραμμα της ΕΕ «Ορίζοντας 2020» (Horizon 2020). Η εργασία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ENVCRM.

4. Βιβλιογραφία

Bettinelli M., Beone G.M., Spezia S., Baffi C. "*Determination of heavy metals in soils and sediments bymicrowave-assisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis*", Analytica Chimica Acta, 424, 289-296, 2000.

DIN 38 414 Part 7 "*German standard methods for the examination of water, waste water and sludge, sludge and sediment (Group S), Digestion using aqua regia for the subsequent determination of the acid-soluble portion of metals (S7)*", 1983.European co-operation for accreditation (EA) *EA 4/14:* "*The Selection and Use of Reference Materials*", 2003a.

International Organization for Standardization, ISO 17034 "*General requirements for the competence of reference materials producers*", ISO, Geneva, 2015.

Isleyen A., Vogl J., Nikolic D., Jotanovic A., Naykki T., Perkola N., Horvat M., Zon A., Bulska E., Ochsenkühn- Petropoulou M., Zuhtu Can S., Jacimovic R., Gazevic L., Cankur O., Ari B., Tunc M., Binici B., Gokcen T., Cakilbahce Z., Lymperopoulou V., "Three candidate certified reference materials for environmental analysis", Proceed. Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications, IMA 2017, M 005, 67, 2017.

ISO 11466:1995 "*Soil quality - Extraction of trace elements soluble in aqua regia*", 1995.

ISO 11885:2009 (E) "*Water quality - Determination of selected elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICPOES) (ISO 11885:2007)*", 2009.

ISO 12914:2012 "*Soil quality – Microwave assisted extraction of the aqua regia soluble fraction for the determination of elements*", 2012.

Kingston H.M., Haswell S.J., "*Microwave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Applications*", American Chemical Society, Washington DC, 1997.

Lymperopoulou T., Tsakanika L.-A., Ochsenkhuhn-Petropoulou M. "*Method validation for the determination of aqua regia extractable trace elements in soils*", Proceed. Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications, IMA 2017, P1-26, 130, 2017.

"Matrix Reference Materials for Environmental Research" ENVCRM, 2015-2018. he program is funded by EU's Horizon 2020 research and innovation program and EMPIR Participating States, Available at http://www.envcrm.com

U.S. Environmental Protection Agency, "*Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices*", Method 3052, Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1996.