

VYUŽITÍ A VALIDACE AUTOMATICKÉHO FOTOMETRU V ANALÝZE VOD

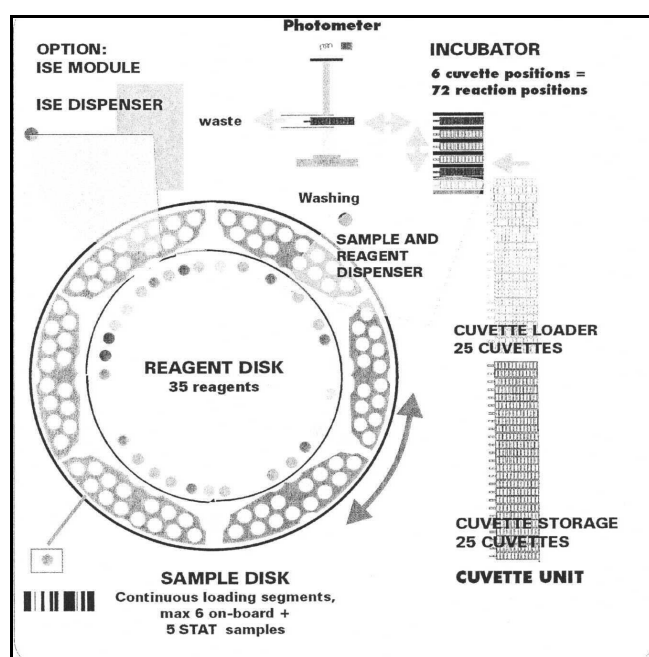
**Ing. Jana Kantorová, Ing. Jitka Kohutová, Mgr. Martina Chmelová,
Ing. Vladimíra Němcová**

Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, Partyzánské nám. 7, 702 00 Ostrava,
jana.kantorova@zuova.cz

Úvod

Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě (ZÚ) v rámci Odboru hygienických laboratoří sdružuje pracoviště v Ostravě, Karviné, Frýdku–Místku, Bruntálu, Opavě a Novém Jičíně. V rámci restrukturalizace a zefektivnění práce došlo k specializaci pracovišť dle analytických oblastí a typů vzorků. Jelikož spádovou oblastí ZÚ je celý Moravskoslezský kraj a všechny vzorky pitných a povrchových vod se zpracovávají na jednom pracovišti, byl v rámci zefektivnění práce v laboratoři a zpracovávání velkého množství vzorků zakoupen automatický spektrofotometr. Tento vysoce výkonný přístroj je schopen provádět až 250 analýz za hodinu – viz obr. 1.

Vzhledem k tomu, že se jedná o analyzátor nového typu, není s provozem podobného zařízení v našich laboratořích zatím mnoho zkušeností. Abychom mohli plně využít jeho služeb, bylo nutno přístroj nejprve validovat. Z nabízeného množství několika desítek metod jsme začali s validací ukazatelů a matric v naší laboratoři nejčastěji používaných. Jedná se o stanovení amonných iontů, dusitanů, dusičnanů, fosforečnanů, chloridů, síranů, barvy a alkality ve všech druzích vod (kromě vod odpadních). Předem jsme vyloučili stanovení kovů, protože pro tyto analyty naše laboratoře využívají dvou přístrojů ICP.



Obr. 1. Schéma přístroje

Validace

Některé z validovaných metod jsou založeny na odlišném principu než metody normované (dle ČSN či TNV), laboratoří akreditované a dosud běžně používané - sensorické porovnání x přímá fotometrie (barva), odměrné metody x měření zákalu či úbytku intenzity zbarvení (chloridy, sírany, alkalita).

Pro ověření stanovení těchto vybraných fyzikálně-chemických parametrů bylo nutno provést celou řadu experimentů na různých matricích vzorků a různých koncentračních úrovních.

Experimenty

Mezi validované parametry všech výše jmenovaných metod patří např. selektivita, specifická (rušivé vlivy), rozsah a linearita kalibrace, přesnost (opakovatelnost, reprodukovatelnost), správnost, porovnání s jinými akreditovanými metodami, identifikace zdrojů nejistot a jejich kvantifikace a určení meze detekce.

V rámci experimentů bylo provedeno několik tisíc měření ve všech matricích vodných vzorků a vyhodnocení naměřených dat, ze kterých byly identifikovány největší zdroje nejistot metody. Velmi významným zdrojem chyb může být znečištění optické dráhy jednorázové optické kyvety, které se na stanovení používají. Vzhledem k tomu, že přístroj pracuje s velmi malými objemy vzorků a činidel (max. celkový objem všech složek, vzorku i činidel dohromady, je 250 μ l), může být dalším zdrojem chyb obsah nerozpuštěných látek ve vzorku (ovlivnění hodnoty absorbance roztoku nebo zanesení dávkovacího systému přístroje) či přítomnost látek, jež mohou během vybarvovací reakce způsobit vznik bublinek v optické kyvetě.

Alkalita

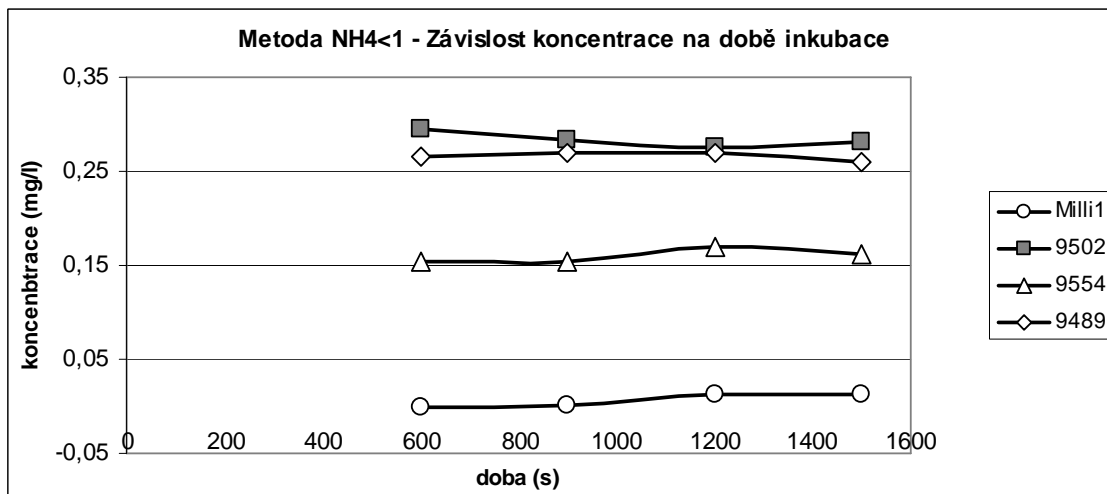
U stanovení alkality bylo provedeno kromě dalších měření porovnání metody s metodou stanovení $\text{KNK}_{4,5}$ dle ČSN EN ISO 9963-1 – viz obr. 2. Soubor dat se skládá z hodnot naměřených na různých druzích vzorků – vodě pitné, užitkové, podzemní, teplé, kotelní a minerální vodě sycené i nesycené. Relativní odchylka, jež v sobě zahrnuje i vliv matrice vzorku, se pohybuje v intervalu $\pm 10\%$. Z grafu naměřených hodnot (a vypočteného průměru $\text{RSD} = -1,5\%$) není zřetelný výrazný trend jednostranné odchylky. Vzhledem k tomu, že každá z porovnávaných metod je založena na odlišném principu - fotometrie a odměrná metoda – a každá metoda je zatížena nejistotou stanovení nejméně 10% , považujeme výsledky za uspokojivé.



Obr. 2. Porovnání metod u stanovení alkality

Amonné ionty

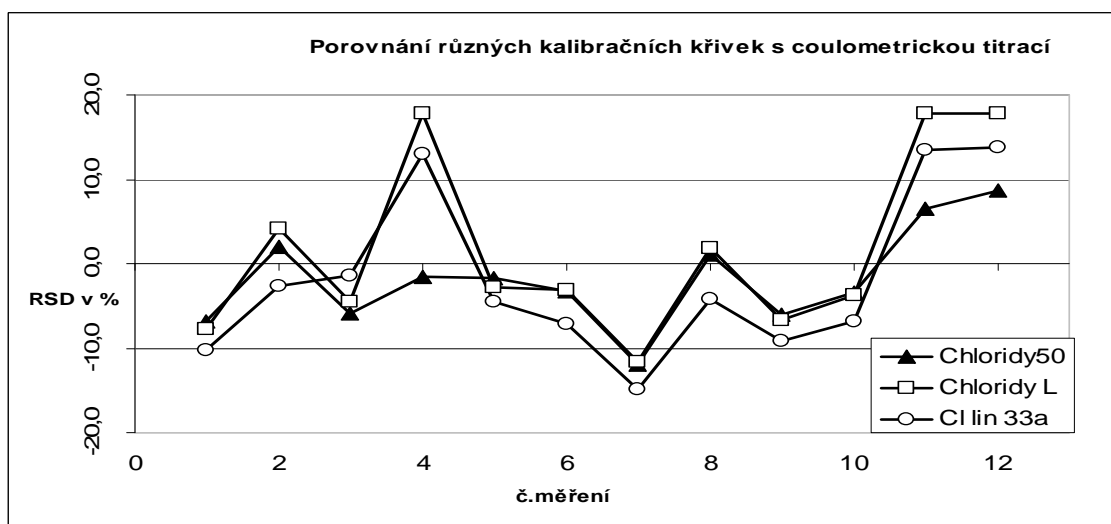
U stanovení amonných iontů jsme mimo jiné ověřovali dobu inkubace vzorku mezi vybarvením a fotometrickým měřením - vzhledem k odlišné době inkubace v algoritmu metody validovaného přístroje (600 s) a době inkubace uvedené v ČSN ISO 7150-1 (60 minut). Byly testovány série vzorků s prodloužením inkubační doby z 600 s na 900 s, 1200 s a 1500 s. Obrázek 3 znázorňuje, že prodloužení inkubační doby výrazně výslednou koncentraci amonných iontů neovlivňuje a že inkubační doba 600 s plně postačuje k průběhu vybarvovací reakce.



Obr. 3. Závislost koncentrace amonných iontů na době inkubace

Chloridy

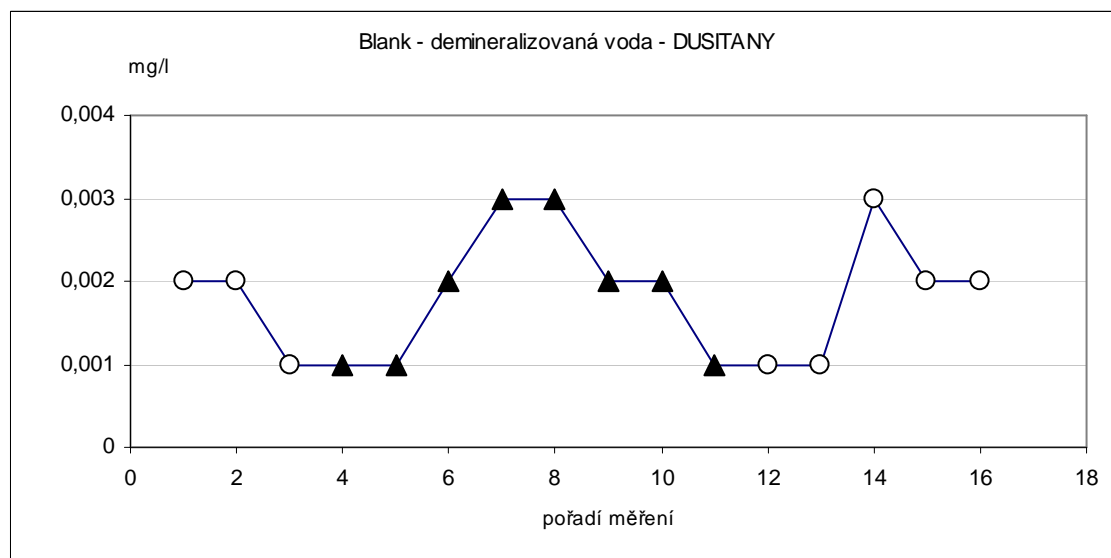
Na obrázku 4 je graficky znázorněno vyhodnocení naměřených hodnot koncentrací chloridů na 3 různé typy kalibračních křivek (křivka Cl lin 33 je lineární a Chloridy50 a Chloridy L jsou polynomičné) a jejich porovnání s hodnotou chloridů stanovenou coulometrickou titrací. Nejtěsnější rozložení kolem středu vykazuje vyhodnocení na polynomičnou křivku Chloridy50, kde se RSD pohybuje do 11 % (hodnota 11 % je u koncentrace pod mezí detekce), ačkoliv průměrná hodnota RSD této křivky je nejvyšší (Ø RSD: Chloridy50: - 1,9 %, Chloridy L: 1,6 % a Cl lin 33: - 1,7 %)



Obr. 4. Porovnání různých kalibračních křivek pro stanovení chloridů

Dusitany

Testování možného paměťového efektu dávkovací soustavy (ovlivnění následujícího vzorku předešlým) bylo zkoušeno u metod na řadě vzorků demineralizované vody, mezi které byl vkládán reálný vzorek s vysokým obsahem sledovaného analytu (chloridy 530 mg/l, dusitany 0,2 mg/l a amonné ionty 7,3mg/l). Data pro dusitany jsou uvedena na obr. 5. Ani u jednoho z analytů nedošlo k výraznému ovlivnění velikosti hodnot blanku - umístění vzorku s vysokým obsahem analytu mezi vzorky demineralizované vody neprokázalo paměťový efekt systému a bylo ověřeno, že automaticky nastavené promývání dávkovacího systému je plně postačující.



Obr. 5. Testování paměťového efektu dávkovacího zařízení

○ - blanky klasické - na začátku série měření

▲ - blanky, mezi kterými byly umístěny vzorky s koncentrací dusitanů 0,2 mg/l

Závěr

Validací bylo potvrzeno, že metoda splňuje požadavky, které jsou na ni kladeny a může být používána ke stanovení všech vybraných parametrů (alkalinity, barvy, amonných iontů, dusitanů, dusičnanů, fosforečnanů, chloridů a síranů) ve všech testovaných maticích.