

TALAJMINTÁK MÉRÉSI MÓDSZEREINEK ÖSSZEHOSONLÍTÁSA ÉS OPTIMALIZÁLÁSA ICP-OES ÉS FAAS KÉSZÜLÉKEK ESETÉBEN

BOCSKOV IMOLA RITA – KÁNTOR MÓNICA – HORVÁTH MÁRK

Összefoglalás

A nagyműszeres analitikai vizsgálatok eredményeinek megbízhatóságát a minőségbiztosítási rendszer eszközei hivatottak garantálni. Jelen dolgozatban az emberi hibákból és más apró mulasztásokból adódó, így a szabványtól eltérő analitikai vizsgálatok eredményességét vizsgáljuk ICP-OES, illetve annak visszaellenőrzésére szolgáló FAAS analitikai módszerekkel. Egy ismeretlen összetételű talajmintát vizsgáltunk egy ismert összetételű referencia talajmintával szemben. A mintaoldat készítését - leszámítva az eltéréseket - az MSZ 21470-50:2006 szabvány alapján végeztük. A vizsgálatokat követő eredmények alapján megállapítható, hogy sem a reakció-tér, sem az előírások alapján meghatározott kereteken belüli tömegeltérés, sem a szabványtól eltérő edény átöblítési módszerek nem befolyásolják a mérések hitelességét, pontosságát. Kiemelten fontos a továbbiakban is az analitikus szakértelme és precizitása, de a fentiekben taglalt kisebb eltérésekből adódó mérési eredmények elfogadhatónak tekinthetők a validálással szemben.

Kulcsszavak: ICP-OES, FAAS, mikrohullámú roncsolás, validálás

JEL kód: Q19

COMPARISON AND OPTIMIZATION OF SOIL SAMPLES MEASUREMENT METHODS FOR ICP-OES AND FAAS DEVICES

Abstract

The tools of the quality assurance system are meant to guarantee the reliability of the results of large instrumental analysis. In this thesis, we examine the reliability of unintentional non-standard analytical tests resulting from human errors and other small omissions using ICP-OES and FAAS analytical methods as its back-check. A soil sample with an unknown composition was tested against a reference soil sample with a known composition.

The preparation of the sample solution - except for deviations - was carried out based on the MSZ 21470-50:2006 standard. According to the results of the tests, it can be established that neither the reaction space, nor the mass deviation within the limits defined by the regulations, nor the non-standard rinsing of container methods affect the authenticity and accuracy of the measurements. Furthermore, the expertise and precision of the analyst are indispensable but the measured values resulting from minor deviations discussed above can be considered acceptable for validation.

Keywords: ICP-OES, FAAS, microwave digestion, validation

Bevezetés

Az analitikai kémiai adatokat szolgáltató laboratóriumok felé elvárás, hogy megbízható, megfelelő minőségű, továbbá más laboratóriumok, nemzetközi szervezetek eredményeivel összevethető teljesítményt nyújtsanak. Ehhez a laboratórium szervezetét, műszaki hátterét, személyzetét és a működtetését nemzetközi tapasztalatok alapján kidolgozott szempontoknak megfelelően alakítják ki. Kidolgozzák, dokumentálják és működtetik a laboratórium minőségügyi rendszerét. A vizsgáló és kalibráló laboratóriumok minőségügyi rendszeréről az MSZ EN ISO/IEC 17025:2018 szabvány rendelkezik. A szabvány követelményeinek megfelelő laboratóriumok az akkreditáló szervezetektől kérhetik egy megadott tevékenységi területre az akkreditálásukat, azaz annak hivatalos elismerését, hogy a laboratórium felkészült meghatározott vizsgálatok elvégzésére. Magyarországon a Nemzeti Akkreditáló Hatóság jogosult a laboratóriumok akkreditálására, de más, nemzetközi szervezetek is végezhetik ezt a tevékenységet (FÖLDINÉ POLYÁK, 2008).

Napjainkban analitikai mérések millióit végzik el világszerte, széles körben kiszolgálva ezzel a legkülönbözőbb termelési és gyártási folyamatokat. Az eredmények függvényében hozott döntések nemcsak anyagi, hanem akár egészségügyi kockázatot is rejtenek magukban például az ivóvíz- vagy élelmiszerminőséggel kapcsolatosan. Emiatt a mérési adatok következetessége, megbízhatósága, helyessége kritikus fontosságú (HUBERT, 2010).

A validálás (érvényesítés vagy jóváhagyás) a feltételezett szándéknak megfelelő használat-hoz, alkalmazáshoz az előírt követelmények teljesülésének megerősítése objektív bizonyítékok (pl. megfigyelések, mérések, vizsgálatok) szolgáltatásával (MSZ EN ISO 9000:2001), azaz azon tevékenységek rendszere, amely során valamely folyamatról, eszközről, tevékenységről megállapítjuk annak hasznosságát, bizonyos feladatra való alkalmasságát.

A verifikálás (igazolás) az előírt követelmények teljesülésének megerősítése objektív bizonyítékok szolgáltatásával (MSZ EN ISO 9000:2001), vagyis az a folyamat, amikor mások által kidolgozott, validált analitikai eljárást kívánunk saját laboratóriumunkban bevezetni. A verifikálás során azt vizsgáljuk, hogy a tevékenység a validálásnak megfelelően alkalmazható.

Módszervalidálás során meghatározott jellemzőket és tulajdonságokat vizsgálunk, melyek a módszer teljesítőképességéről, azaz adott feladatot tekintve annak megfelelőségéről árulkodnak, mely teljesítményjellemzők részben statisztikai, részben analitikai kémiai jellemzők. A felhasznált készülékek, berendezések gyártója, típusa, a vizsgálat környezeti feltételei és a felhasználó személyzet sokszínűsége miatt különbségek jelentkezhetnek akár két azonos típusú készülék teljesítőképességében is. A validálás az adott módszer alaposabb megismerését is szolgálja, mely ez esetben igen nagy segítséget jelent az eltérések megértésében.

Egy módszer teljesítményjellemzői a következők:

- Érzékenység (sensitivity)
- Szelektivitás (selectivity), specifikusság (specificity),
- Méréstartomány (range)
- Linearitás (linearity)
- Pontosság (accuracy)
- Precizitás (precision): ismételhetség (repeatability), reprodukálhatóság (reproducibility)
- Kimutatási határ (limit of detection)
- Meghatározási határ (limit of quantification)
- Zavartűrés (ruggedness)

GONZÁLEZ és HERRADOR (2007) tanulmánya szerint azonban a felsorolt jellemzők alapvetően három csoportot alkotnak:

- Szelektivitás, specifikusság,
- Kalibráció vizsgálata: válaszgörbe illesztés, méréstartomány, linearitás, érzékenység, kimutatási- és meghatározási határ,
- Pontosság vizsgálata: precizitás (ismételhetőség, reprodukálhatóság), zavartűrés

A műszeres analitikai módszerek előnye, hogy kisebb a véletlen hibák előfordulásának száma, automatizálhatók és folyamatos mérés valósítható meg, valamint a vezérlést és kiértékelést a számítógéppel összekapcsolt rendszerek biztosítják. Az adott feladathoz az elemző rendszer kiválasztása, a műszer beszerzése, üzembe helyezése, megbízható és pontos működtetése az analitikus feladata (INCZÉDY, 1984).

Anyag és módszer

A mintaoldatot porlasztással aeroszol részecskékké alakítva argon gázárammal az induktív csatolású plazmába juttatjuk, melyben a minta komponensei elpárologva, atomizálódva szabad atomjaira esnek, az ionjaik gerjesztődnek, melyek az elemekre egyenként jellemző frekvenciájú fotonokat bocsátanak ki. Így az egyes elemek adott hullámhosszú spektrumvonalának intenzitását mérjük. A vonalintenzitás és a koncentráció közötti összefüggés lineáris (POKOL et al., 2011). A mintákban a vizsgálatra kijelölt elemek a cink (Zn), a mangán (Mn), az ólom (Pb) és a króm (Cr).

A vizsgálatokhoz az alábbi két készüléket használtuk, a megadott beállításokkal:

HORIBA Jobin Yvon Activa-M típusú ICP-OES

Plazma teljesítmény: 1300 W

Plazma gáz: 16 l/min

Burkoló gáz: 0,3 l/min

Ciklon típusú ködkamra Meinhard porlasztóval

Porlasztó nyomás: 2,86 bar

Porlasztó áramlás: 0,85 ml/min

Unicam 939 FAAS Solar System FAAS

Acetilén gáz: 1,2 l/min

Levegő: 2,1 bar

Monoelemes katódlámpa meghatározott lámpááramon

CEM MARS5 mikrohullámú felátró (roncsoló)

5 ml 65 m/m%-os salétromsav

2 ml 30 m/m%-os hidrogén-peroxid

A roncsolási program paraméterei:

20 perc felfűtési idő (180°C-ra)

30 perc program 800W, 450 Psi, 180°C-on

15-20 perc lehülési idő (~90°C-ra)

A vizsgálandó mintáknak olyan ipari kompozttól megfelelő előkészítéssel kinyert referencia mintát választottunk, mely alkalmas szolgáltató és oktató laboratóriumok közötti körvizsgálatokra, valamint környezeti minták nehézfém tartalmának vizsgálatára kifejlesztett elemzési módszerek validálására. A minta-előkészítés során a komposztot szárították, a tartalmazott idegen anyagokat eltávolították, aprították (szemcsemérete <0,25 mm), majd homogenizálták (JÓNÁS et al., 2014).



1. ábra: A kiválasztott komposzt referencia minta, valamint a gyári CRM minta
Figure 1. The selected compost reference sample and the factory CRM sample

A vizsgált ismeretlen összetételű mintáinkkal szemben ERM-CC141 Loam Soil – Vályog talaj tanúsított referencia mintát használtuk az analitikai mérésünk megbízhatóságának visszaellenőrzése érdekében.

A mintaoldat készítését az MSZ 21470-50:2006 Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és az oldható toxikus elem-, a nehézfém- és a króm(VI)tartalom meghatározás alapján végeztük.

Saját komposztmintánkat eltérő mennyiségekben, a mikrohullámú roncsolás alatt különböző pozíciókban elhelyezve vizsgáltuk az ERM-CC141 tanúsított referencia talajminta a szabványnak megfelelő ICP-OES méréseivel szemben. A referencia minta méréseit végül szabványos FAAS méréssel igazoltuk vissza.

A mikrohullámú roncsoló készülék rotorjának mintaelosztását a 2. ábra mutatja be. Célunk volt a lehetséges összes változó lemodellezése, mely a roncsolási folyamatokra befolyással lehet.

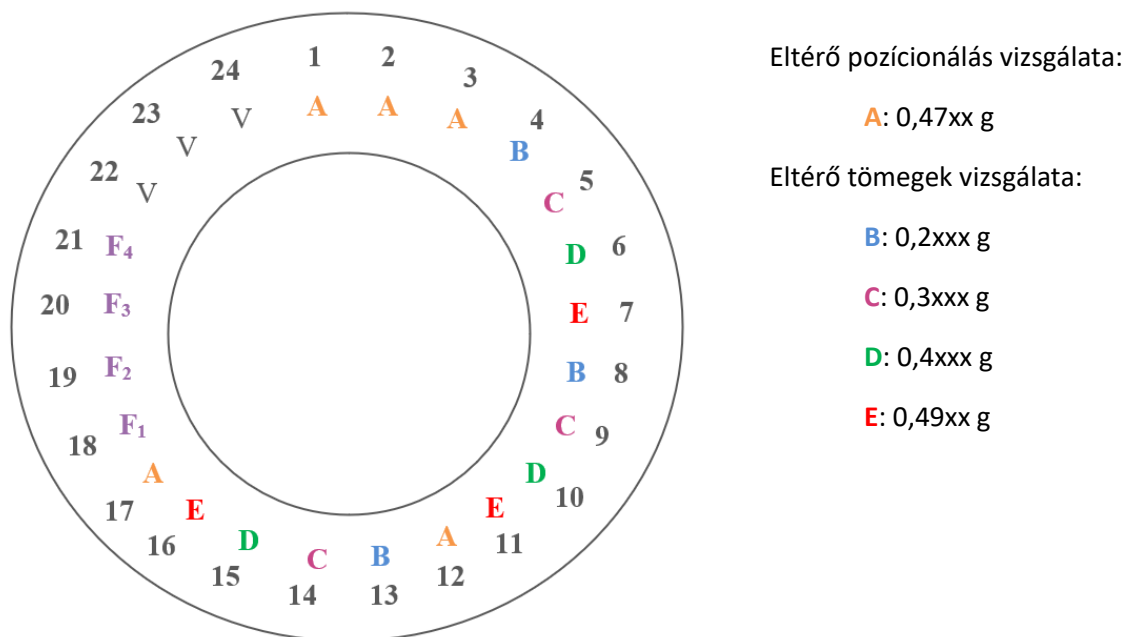
Ezek alapján a roncsolás során eltérő pozícionálásból adódó mérési hibák vizsgálatát célzó kategória az „A” jelölést kapta, melynek 5 párhuzamos mintájából hármat egymást követően, kettőt pedig teljesen ellentétes és távol eső pozíciókban helyeztünk el.

Az eltérő tömegek vizsgálatához az előkészítés során négy különböző mennyiséget határoztunk meg, melyeket „B”-től „E”-ig jelöltünk 3-3 párhuzamos mintával.

A 4 párhuzamos referencia mintánkat „F”-fel jelöltük, melyből hármat a szabványtól eltérő módon öblítettük a feltárást és a szűrést követően, ezek a következők:

F₁-et sem a feltárást követően, sem a szűrést követően nem öblítettük az edényzetből;
F₂-t a feltárást követően nem, azonban a szűrést követően öblítettük az edényzetből;
F₃-at a feltárást követően igen, azonban a szűrést követően nem öblítettük az edényzetből;
F₄-et a szabványnak megfelelően mind a feltárást követően, mind a szűrést követően öblítettük az edényzetből.

A roncsolás befejeztével az edényeket lehűtöttük, felnyitás után tartalmukat 25 cm³-es szűrőpapírral ellátott A jelű mérőlombikokba töltöttük. Az átöntést követően az edényben letapadó visszamaradt anyagot ultratiszta vízzel néhányszor átöblítettük, a mosófolyadékot is a szűrőre vittük, kivéve a 18. és 19. számú mintáknál (F₁, F₂). A szűrés végeztével a szűrő tölcéireket beleöblítettük az oldatba, a 18. és a 20. számú minta (F₁, F₃) kivételével (6. kép). Minden minta esetében az itrium tartalmat 1 mg/l-re állítottuk be (belső standardet - Internal Standard, ISTD). A szűrletet 25 cm³-re feltöltöttük, a lombik tartalmát összerázással homogenizáltuk, majd 50 ml-es műanyag centrifugacsövekbe áttöltöttük.



2. ábra: A minták pozícionálása és jellemző tulajdonságai / Figure 2. Positioning and characteristics of samples

A bemért pontos tömegeket az 1. táblázat mutatja be.

1. táblázat: Bemért tömegek / Table 1. Measured masses

Pozíció	Kategória	Bemért tömeg [g]	Pozíció	Kategória	Bemért tömeg [g]
1	A	0,4830	13	B	0,2009
2	A	0,4842	14	C	0,3008
3	A	0,4843	15	D	0,4014
4	B	0,2009	16	E	0,4978
5	C	0,3016	17	A	0,4837
6	D	0,4025	18	F ₁	0,4664
7	E	0,4974	19	F ₂	0,4669
8	B	0,2008	20	F ₃	0,4699
9	C	0,3019	21	F ₄	0,4674
10	D	0,4017	22	V	-
11	E	0,4981	23	V	-
12	A	0,4838	24	V	-

A standard oldatsort a Sigma-Aldrich Kft. által gyártott ICP minőségű 1000 mg/l-es multi-elemes standard IV oldatból készítettük. Minden oldathoz ittrium standardoldatot adagoltunk aszerint, hogy az ittrium koncentráció minden oldat esetében konstans 1 mg/l legyen (belső standard).

A standard sorunkat visszaigazoló kontroll mintához (Quality Control, QC) a CPAchem Ltd. által forgalmazott ICP minőségű, 1 mg/l-es koncentrációjú, Y-tartalmú, multi-elemes tanúsított etalont használtunk. A belső standard nélküli mérőgörbe illesztése 0,9999, míg a belső standarddal képzett mérőgörbe illesztése 1-es R² értéket adott.

FAAS mérés esetében a standard oldatsort az ICP-OES mérésnek megfelelően végeztük, de ebben az esetben belső standardot nem alkalmaztunk. A mérőgörbe illesztésére 0,998 és 0,993 közötti értéket R^2 kaptunk.

Eredmények

Az ICP-OES két módszere esetében vizsgáljuk az 1 mg/l-es koncentrációjú kalibrációs pontok szórásai alapján a kimutatási határt (LOD) és a meghatározási határt (LOQ), melyet a 2. táblázat szemléltet.

2. táblázat LOD és LOQ értékek ICP-OES esetében / Table 2. LOD and LOQ values in case of ICP-OES

	Cr		Mn		Pb		Zn	
	Y-ISTD ICP-OES	ICP-OES	Y-ISTD ICP-OES	ICP-OES	Y-ISTD ICP-OES	ICP-OES	Y-ISTD ICP-OES	ICP-OES
LOD [mg/l]	0,145	0,002	0,007	0,024	0,107	0,028	0,012	0,037
LOQ [mg/l]	0,439	0,006	0,021	0,074	0,325	0,085	0,036	0,113

A számítások alapján a legjobb kimutatási és meghatározási határértékkel rendelkező vizsgálatnak a belső standardet alkalmazó módszer Mn mérései bizonyultak. A krómhoz tartozó mérések LOD értékei és LOQ értékei relatíve magas koncentrációt mutatnak, és míg a kimutatási határ nem is, azonban a meghatározási határ meghaladja az egyes mintákban mért elemtartalom koncentrációit. A többi elem és módszer vizsgálatát illetően a minták koncentrációi a meghatározási határ értékét meghaladták, a mérések megfelelőnek tekinthetők.

A minták eredményeit párhuzamosan összevetve vizsgáltuk a belső standard funkcióját, elhagyhatóságát. A króm és a cink mérések esetében a két ICP-OES vizsgálatot tekintve azt vehetjük észre, hogy valójában a belső standardnak nem tulajdoníthatunk jelentősebb szerepet a mérések pontosságát illetően, ezen elemek mérése esetén alkalmazása takarékosági szempontokból akár el is hagyható. A mangán és az ólom koncentráció eredményeinek esetében azonban a belső standard nélküli mérések során időbeni értékcsökkenés tendenciáját figyelhetjük meg, melyet a belső standardet alkalmazó módszer kiküszöbölt a méréseink során.

Az eltérő tömegek vizsgálatánál a mintát homogénnek és párhuzamosnak tekinthetjük, amennyiben a relatív szórásuk nem haladja meg a 10 %-ot. Továbbá azt mondhatjuk, hogy a szabvány által a beméréshez előírt legkisebb és legnagyobb tömeg közötti mennyiségi eltérések nem befolyásolják a mérési eredményeket, nem okoznak jelentős eredménykülönbségeket (3. táblázat).

3. táblázat: Eltérő tömeg vizsgálat / Table 3. Different mass test

Módszer	Y-ISTD ICP-OES				ICP-OES			
	Megnevezés	Átlag [mg/kg]	SD	RSD [%]	Megnevezés	Átlag [mg/kg]	SD	RSD [%]
Cr	B-B-B	20,351	0,29	1,40	B-B-B	18,063	0,66	3,67
	C-C-C	17,770	0,28	1,59	C-C-C	17,533	0,52	2,96
	D-D-D	17,969	0,13	0,73	D-D-D	18,554	0,57	3,09
	E-E-E	16,511	0,70	4,23	E-E-E	17,534	0,57	3,27

Talajminták mérési módszereinek összehasonlítása és optimalizálása
ICP-OES és FAAS készülékek esetében

Mn	B-B-B	410,239	11,15	2,72	B-B-B	372,912	24,48	6,57
	C-C-C	396,280	3,51	0,89	C-C-C	364,792	20,03	5,49
	D-D-D	398,332	4,66	1,17	D-D-D	354,571	26,89	7,58
	E-E-E	377,579	2,45	0,65	E-E-E	340,865	30,06	8,82
Pb	B-B-B	7,855	0,42	5,36	B-B-B	9,297	0,53	5,66
	C-C-C	8,291	0,09	1,13	C-C-C	8,498	0,37	4,36
	D-D-D	8,218	0,20	2,38	D-D-D	8,553	0,18	2,05
	E-E-E	7,852	0,08	0,98	E-E-E	8,047	0,54	6,67
Zn	B-B-B	36,488	1,10	3,02	B-B-B	36,780	1,60	4,34
	C-C-C	34,985	1,05	2,99	C-C-C	36,689	1,21	3,29
	D-D-D	36,104	1,08	2,99	D-D-D	36,553	0,72	1,98
	E-E-E	35,191	0,43	1,21	E-E-E	36,105	2,08	5,75

A feltáró berendezésben történő eltérő pozicionálás vizsgálatánál bizonyítottnak tekintjük, hogy az eltérő reakciótér nem befolyásoló tényező, nem eredményez mérési eltérést, amennyiben az A jelű minták koncentrációinak átlaga nem haladja meg a B-E-ig jelölt minták koncentrációjának átlagának 10%-át (4. táblázat).

4. táblázat: Eltérő pozíciók vizsgálata / Table 4. Examining different positions

Vizsgált paraméter	Y-ISTD ICP-OES			ICP-OES		
	A Átlag [mg/kg]	B-E Átlag [mg/kg]	Elfogadott tartomány [mg/kg]	A Átlag [mg/kg]	B-E Átlag [mg/kg]	Elfogadott tartomány [mg/kg]
Cr	17,65	18,15	16,33 – 19,96	18,13	17,92	16,12 – 19,71
Mn	401,10	395,60	355,50 – 435,16	368,80	358,28	322,45 – 394,11
Pb	8,31	8,05	7,24 – 8,85	8,60	8,59	7,73 – 9,45
Zn	37,22	35,69	32,12 – 39,26	37,73	36,53	32,87 – 40,18

Az eltérő öblítési módok vizsgálatánál nem tapasztaltunk szignifikáns eltérést, így ez sem rendelkezik befolyásoló tényezőként, nem eredményez mérési eltérést, amennyiben a párhuzamos minták relatív szórása nem haladja meg az 5 %-ot (5. táblázat).

5. táblázat: Eltérő öblítés / Table 5. Differential rinsing

Vizsgált paraméter	Megnevezés	Y-ISTD ICP-OES			ICP-OES		
		Átlag [mg/kg]	SD	RSD [%]	Átlag [mg/kg]	SD	RSD [%]
Cr	F ₁ -F ₄	17,882	0,30	1,67	22,466	0,86	3,84
Mn	F ₁ -F ₄	245,993	5,78	2,35	205,218	3,75	1,83
Pb	F ₁ -F ₄	20,065	0,57	2,83	21,150	0,31	1,47
Zn	F ₁ -F ₄	29,504	0,99	3,34	32,316	0,42	1,31

Következtetések

Az eredmények alapján megállapítható, hogy sem a reakciótér, sem az előírások alapján meghatározott kereteken belüli tömegeltérés, sem a szabványtól eltérő edény átöblítési módszerek nem befolyásolják a mérések hitelességét, pontosságát. Kiemelten fontos a továbbiakban is az analitikus szakértelme és precizitása, azonban a fentiekben taglalt kisebb eltérésekből adódó mérési eredmények elfogadhatónak tekinthetők a validálással szemben.

Hivatkozott források

FÖLDINÉ POLYÁK, K. (2008): Minőségbiztosítás, minőségellenőrzés, a kémiai laboratóriumban. *Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet*, Budapest, 12–29.

GONZÁLEZ, A.G. – HERRADOR, M. (2007): A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles. *Trends in Analytical Chemistry* 26(3), 227–238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.01.009>

HUBERT, L. (2010): Validation of Analytical Methods. *Agilent Technologies*. Publication Number: 5990-5140EN.

INCZÉDY, J. (1984): Folyamatos és automatikus analízis. *Műszaki Könyvkiadó*, Budapest, 403p.

JÓNÁS, M. – ALEKSZA, L. – HORVÁTH, M.K. – HORVÁTH, Z. – KOVÁCS, K. – HELTAI, GY. (2014): Komposzt minták biológiailag hozzáférhető nehézfém tartalmának becslése és vizsgálati módszerének validálására alkalmas referencia minta előállítása. *XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia*. Kolozsvár, Románia, 2014.11.06-09. 39.

POKOL, GY. – HELTAI, GY. – KRISTÓF, J. (2011): Környezeti analitika. *Környezetmérnök Tudástár 5*. Veszprém, Pannon Egyetem – Környezetmérnöki Intéze, 122p. https://tudastar.mk.uni-pannon.hu/anyagok/05-Kornyezeti_analitika.pdf

MSZ 21470-50 (2006). Környezetvédelmi talajvizsgálatok. Az összes és oldható toxikus elem, nehézfém és Cr (VI) tartalmának meghatározása. Magyar Szabványügyi Testület. Budapest.

MSZ EN ISO 9000:2001 Minőségirányítási rendszerek. Alapok és szótár. Magyar Szabványügyi Testület. Budapest.

MSZ EN ISO/IEC 17025:2018 Vizsgáló- és kalibráló-laboratóriumok felkészültségének általános követelményei. Magyar Szabványügyi Testület. Budapest.

Szerzők

Bocskov Imola Rita

tudományos munkatárs

Magyar Honvédség Egészségügyi Központ, Katonaegészségügyi Szervek, Járványügyi és Tudományos Kutató Intézet,

1134 Budapest, Róbert Károly körút 44.

bocskov.imola@gmail.com

Kántor Mónika

környezetmérnök MSc

Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem, Környezettudományi Intézet

2100 Gödöllő, Páter K. u. 1.

kkantormonika@gmail.com

Dr. habil. Horváth Márk PhD

levelező szerző

egyetemi docens

Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem, Környezettudományi Intézet

2100 Gödöllő, Páter K. u. 1.

horvath.mark.kalman@uni-mate.hu

A műre a Creative Commons 4.0 standard licenc alábbi típusa vonatkozik: [CC-BY-NC-ND-4.0.](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

