

VALIDACE STANOVENÍ OLOVA V ŽIVOČIŠNÝCH A ROSTLINNÝCH MATERIÁLECH METODOU IZOTOPOVÉ ZŘEĐOVACÍ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

OTO MESTEK^a, RICHARD KOPLÍK^b,
HANA FINGEROVÁ^b a MILOSLAV SUCHÁNEK^a

^aÚstav analytické chemie, ^bÚstav chemie a analýzy potravin,
Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28
Praha 6

Došlo dne: 27.VIII. 1998

Klíčová slova: izotopové zřeďování, olovo, validace

1. Úvod

Validace analytických postupů spočívá ve stanovení základních provozních ukazatelů (selektivita a specifická, rozsah, linearita, citlivost, mez detekce a mez stanovitelnosti, robustnost, správnost a přesnost)¹, podle kterých je pak možno usuzovat na vhodnost metody pro daný účel. Používání validovaných metod je závazné např. pro laboratoře akreditované podle normy ČSN-EN 45001 (cit.²). Tato norma stanoví, že „laboratoř musí odmítnout žádost provádět zkoušky podle zkušebních metod, které mohou ohrozit objektivitu výsledků nebo mají malou platnost“. Zcela konkrétní požadavek na validaci metod je pak uveden v metodickém pokynu Českého institutu pro akreditaci MPA 10-01-97 (cit.³): „všechny zkušební metody, respektive technicky vhodné postupy, které zkušební, respektive kalibrační laboratoř užívá, musí být v plném rozsahu dokumentovány a validovány“. Z požadavků na validaci nesmí být vyjmuty ani primární metody analýzy, mezi které patří i izotopová zřeďovací hmotnostní spektrometrie (isotope dilution mass spectrometry: IDMS)⁴.

Metoda IDMS má mezi ostatními primárními metodami měření používanými v analytických laboratořích zvláštní postavení, protože jako jediná vykazuje přímou návaznost na jednotku SI mol (cit.⁵). Princip metody je jednoduchý: analyzovaný vzorek je obohacen přídatkem analyzovaného prvku, avšak s jiným izotopovým složením. Z naměřeného izotopového poměru v obohaceném vzorku a pomocí známé hmotnosti přídatku, hmotností vzorku, přírodního izotopového složení a izotopového složení přídatku je možno vypočítat obsah sledovaného prvku ve vzorku. Určitou nevýhodou je to, že běžné hmotnostní spektrometry s plazmovým zdrojem mají poměrně malou rozlišovací schopnost a pro potlačení interference polyatomickými ionty je často nutné provádět separaci měřeného prvku. Při běžném měření metodou kalibrační křivky stačí totiž nalézt jediný izotop nevykazující interference, při měření metodou IDMS jsou však takové izotopy potřebné nejméně dva. Díky tomu, že se měří pouze poměr dvou signálů a ne jejich absolutní hodnota, nemusí však být výtěžnost separace stop procentní a v řadě případů není nutná ani absolutní

izolace analytu⁶. Vážnější komplikací masovějšího používání IDMS je spíše omezená nabídka, cena a dostupnost izotopových standardních materiálů a ovšem i cena vlastních spektrometrů. Přesto byla ale popsána řada aplikací, z kterých lze z posledních let uvést alespoň stanovení Cd, Ag, Mo a Niv půdách⁶, stanovení Cr, Ni, Zn, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb, Tl, Pb a U v mořských sedimentech⁷, stanovení Cu, Cd a Pb v biologických materiálech⁸ a stanovení Se ve vzorcích přírodních vod⁹. Stanovení olova patří mezi nejběžnější aplikace IDMS jednak proto, že nevyžaduje předběžnou separaci, jednak proto, že stanovení je vysoce citlivé. Platí to zejména při práci s materiálem obohaceným izotopem ²⁰⁴Pb, jehož přírodní výskyt je velice nízký. Pomocí tohoto izotopu bylo olovo stanovováno např. v mořské vodě¹⁰ nebo různých biologických materiálech¹¹, popsáno bylo ale i použití izotopu ²⁰⁶Pb (cit.¹²) a ²⁰⁷Pb (cit.¹³).

2. Experimentální část

2.1. Instrumentace

Všechna měření byla provedena na hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem ELAN 6000 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, USA). Rozklad vzorků byl prováděn v tlakovém rozkladném zařízení s fokusovaným mikrovlnným polem BM-1S/II (Plazmatronika, Wrocław, Polsko).

2.2. Chemikálie

Jako izotopový standard byl použit roztok Spectrascan® Stable Isotope Standard (Teknolab A/S, Dröbak, Norsko). Roztok obsahoval 10 mg.l⁻¹ Pb následujícího izotopového složení (atomová %): 69,293 % ²⁰⁴Pb, 12,12 % ²⁰⁶Pb, 6,57 % ²⁰⁷Pb a 11,87 % ²⁰⁸Pb. Pro ověření metody byl použit připravený primární roztok olova (PR) obsahující 1008±2 mg.l⁻¹ Pb. Koncentrace Pb v PR byla stanovena titrací chelatonem 3 a vázkově srážením s 8-hydroxychinolinem¹⁴. H₂O₂ a HNO₃ použité pro rozklad vzorků byly třídy Suprapure® (Merck, Darmstadt, SRN) a pro přípravu všech roztoků byla používána demineralizovaná voda (Milli-Q system, Millipore, Bedford, MA, USA).

2.3. Způsob měření (standardní operační postup)

Navážka 0,5 g vzorku (*m*) se po přidávku 50 µl (*V*) izotopového standardu rozkládala 1 ml H₂O₂ a 3 ml HNO₃ v mikrovlnném rozkladném zařízení po dobu 10 min. Po doplnění na 50 ml se měřil poměr intenzit součtu signálů izotopů ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb a ²⁰⁸Pb a izotopu ²⁰⁴Pb odstranění interference izotopu ²⁰⁴Hg se provedlo měřením signálu izotopu ²⁰¹Hg a matematickou korekcí. Volba navážky vzorku, objemu přídatku izotopového standardu a výběr izotopů k měření jsou diskutovány dále. Základní podmínky měření na ICP-MS spektrometru ELAN 6000 jsou uvedeny v tabulce I. Nastavení průtoku Ar zmlžovačem a napětí na iontové optice bylo optimalizováno na maximální signál ²⁰⁴Pb a ²⁰⁸Pb, doba a frekvence odečtu signálů byla zvolena s ohledem na minimalizaci chyby měření¹⁵. Konečná hodnota průtoku Ar zmlžovačem byla volena

poněkud nižší než optimální kvůli potlačení interferencí molekulárními ionty $^{186}\text{W}^{18}\text{O}$. Pro každou sérii vzorků se změří nejprve pozadí (3 % v/v HNO_3) a zředěný roztok samotného izotopového standardu ($10 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$). Posledně jmenovaný roztok slouží ke stanovení opravného faktoru, kterým se násobí poměry signálů izotopů naměřené pro vzorky. Odchylky naměřených poměrů od teoretické hodnoty jsou způsobeny diskriminací iontů (ionty o různé hmotnosti vykazují odlišnou citlivost), nicméně korekční faktor by se neměl příliš lišit od jedné. Výpočet hmotnostního zlomku x Pb ve vzorku [$\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$] se provede pomocí vztahu (1),

$$x = \frac{\rho \cdot V \cdot A_{1S} - f \cdot \rho \cdot V \cdot A_{2S}}{f \cdot m \cdot A_{2V} - m \cdot A_{1V}} \cdot \frac{M_V}{M_S} \quad (1)$$

kde kromě již dříve vysvětlených symbolů má p význam hmotnostní koncentrace Pb v izotopovém standardu [$\text{ng} \cdot \text{ml}^{-1}$], f je poměr intenzit korigovaný na diskriminaci iontů, M jsou atomové hmotnosti olova a A jsou zastoupení izotopů. Indexy u posledních dvou veličin mají tento význam: V se týká vzorku, S se týká izotopového standardu, 1 se týká součtu izotopů ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , 2 se týká izotopu ^{204}Pb .

Tabulka I
Podmínky měření pro stanovení Pb metodou IDMS

Parametr	Hodnota
Příkon do plazmatu	1 100 W
Trvání odečtu signálu (dwell time)	75 ms
Počet skenů na opakování (sweeps/replicate)	50
Počet opakování	10
Celkový integrační čas pro každý izotop	37,5 s
Měřené izotopy	^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb a ^{201}Hg
Způsob měření	odečet na vrcholu píku (peak hopping)
Průtok Ar zmlžovačem	$0,8 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$
Napětí na iontové optice	10,5–11,5 V (vždy optimalizováno)
Rychlost nasávání vzorku	$1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

3. Diskuse výsledků

3.1. Výběr izotopů k měření izotopového poměru

Izotopový standard, který byl k dispozici, je obohacen izotopem ^{204}Pb . Nabízejí se tedy dvě možnosti měření: poměr $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (izotop ^{208}Pb je nejvíce zastoupen v přírodním olovu: 52,4 %) nebo poměr $(^{208}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{206}\text{Pb})/^{204}\text{Pb}$. Druhá

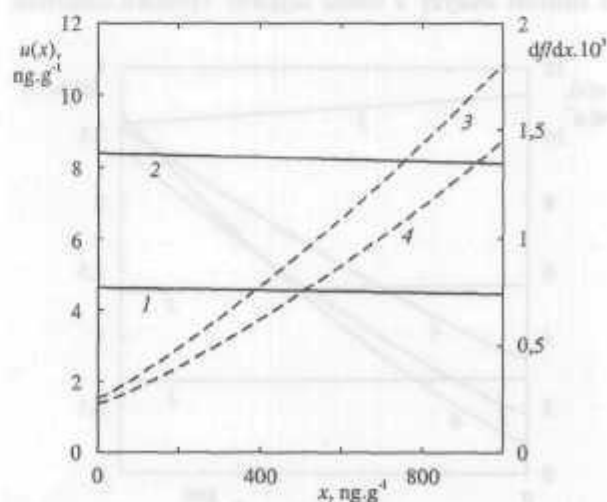
možnost je výhodnější, protože vede nejenom ke zvýšení citlivosti stanovení, ale i ke snížení nejistoty výsledku, viz obr. 1. Citlivost stanovení je počítána jako derivace df/dx , kde f je poměr signálů obou izotopů (2).

$$f = \frac{\rho \cdot V \cdot A_{1S}/M_S + m \cdot x \cdot A_{1V}/M_V}{\rho \cdot V \cdot A_{2S}/M_S + m \cdot x \cdot A_{2V}/M_V} \quad (2)$$

Odhad kombinované nejistoty hmotnostního zlomku $u(x)$ byl získán pomocí počítačové simulace metodou Monte Carlo¹⁶. Jako vstupní data pro počítačové simulace byly použity experimentálně nebo z literatury získané údaje standardních nejistot jednotlivých parametrů potřebných pro výpočet hmotnostního zlomku a jsou uvedeny v tabulce II. Nižší nejistota měření poměru $(^{208}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{206}\text{Pb})/^{204}\text{Pb}$ oproti poměru $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ je způsobena tím, že naměřené signály jednotlivých izotopů jsou významně negativně korelované, měření součtu signálů je tedy přesnější než měření jednotlivých signálů.

3.2. Linearita, rozsah a citlivost

Tyto tři charakteristiky jsou spolu vzájemně propojené. Linearita závislosti naměřeného signálu na koncentraci analytu má význam především při stanovení metodou externí kalibrace, protože v případě lineární kalibrační závislosti je možné vypočítat nejistotu kalibrace. Jak vyplývá z rovnice (2), izotopový poměr / nebude lineárně záviset na hmotnostním zlomku analytu x a tvar závislosti je ovlivněn nejen zastoupením jednotlivých izotopů, ale i navázkou vzorku m a objemem izotopového standardu V . Proto také citlivost stanovení df/dx nebude v celém pracovním rozsahu konstantní a bude také záviset na jmenovaných parametrech. Závislost citlivosti



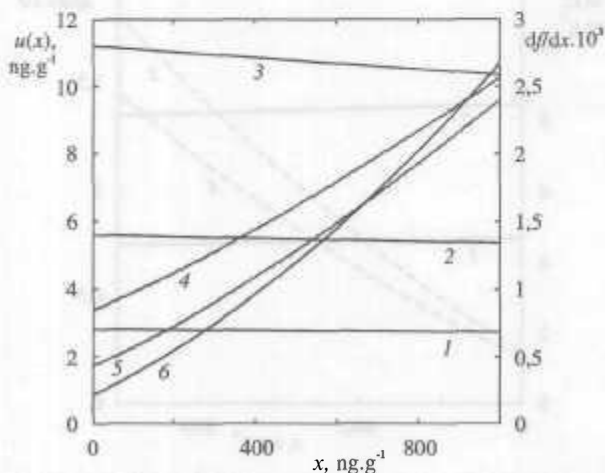
Obr. 1. Vliv výběru izotopů na citlivost df/dx a nejistotu analýzy $u(x)$; viz text: 1: poměr $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 2: poměr $(^{208}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{206}\text{Pb})/^{204}\text{Pb}$, 3: poměr $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 4: poměr $(^{208}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{206}\text{Pb})/^{204}\text{Pb}$. Nejistota: 3: poměr $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, 4: poměr $(^{208}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{206}\text{Pb})/^{204}\text{Pb}$. Objem izotopového standardu V je v obou případech 50 μl , hmotnost navázky m je v obou případech 0,5 g

Tabulka II

Standardní nejistoty veličin potřebných pro výpočet hmotnostního zlomku

Veličina	Standardní nejistota	Způsob odhadu
A_{1S}	0,03 atomová %	vypočteno z údajů výrobce
A_{2S}	0,03 atomová %	vypočteno z údajů výrobce
A_{1V}	0,176 atomová %	vypočteno z údajů v lit.
A_{2V}	0,176 atomová %	vypočteno z údajů v lit.
m	0,05 mg	experimentálně opakovaným vážením; chyba kalibrace je zanedbatelná
V	0,26 μl pro dávkovač 20 μl 0,17 μl pro dávkovač 50 μl 0,22 μl pro dávkovač 100 μl	experimentálně vážením opakovaně odměřeného objemu
p /(relativní nejistota)	0,03 ng.l^{-1} 0,006 pro $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ 0,004 pro $(^{208}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb})/^{206}\text{Pb}$	vypočteno z údajů výrobce experimentálně opakovaným měřením několika připravených roztoků o různém poměru/

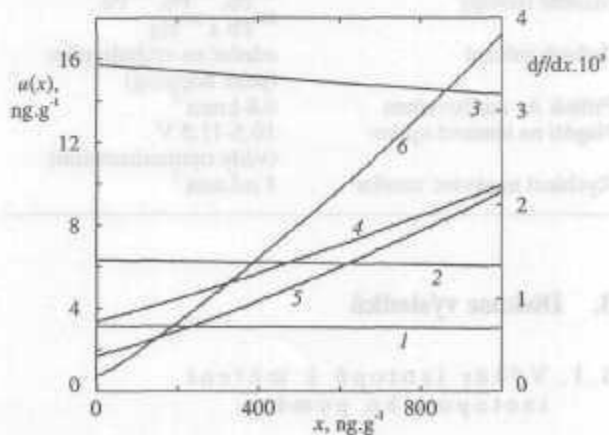
na izotopech zvolených k měření (zastoupení izotopů) byla diskutována výše, závislost citlivosti spolu se závislostí nejistoty výsledku na obsahu olova ve vzorku pro navážky vzorku 0,25, 0,5 a 1 g jsou zobrazeny v obr. 2. Je patrné, že zvyšování navážky vede k současnému zvýšení citlivosti. Vliv na velikost nejistoty je trochu komplikovanější. Nejmenší hmotnost navážky 0,25 g vede jednoznačně k nejvyššímu odhadům nejistoty výsledku, je to dáno nízkou citlivostí stanovení. Navážka 0,5 g dává pro obsahy asi do 700 ng.g^{-1} Pb lepší odhady nejistot než navážka 1 g vzorku, pro vyšší obsahy je tomu naopak. Kromě citlivosti stanovení se zde projevuje i hodnota měřeného poměru a jeho nejistota. Protože hmotnost navážky 0,5 g suchého materiálu je zároveň limitujícím faktorem pro rozklad vzorků živočišného a rostlinného původu v mikrovlnném rozkladném zařízení, byla tato hmotnost zahrnuta do standardního operačního postupu. Obdobně v obr. 3 je znázorněn vliv objemu izotopového standardu ($V = 20, 50$ a $100 \mu\text{l}$) na citlivost analýzy a odhad nejistoty výsledku stanovení.



Obr. 2. Vliv navážky vzorku m na citlivost df/dx a nejistotu analýzy $u(x)$; citlivost: 1: $m = 0,25$ g, 2: $m = 0,50$ g, 3: $m = 1,00$ g; nejistota: 4: $m = 0,25$ g, 5: $m = 0,50$ g, 6: $m = 1,00$ g, objem izotopového standardu V je ve všech případech 50 μl

Objem 20 μl izotopového standardu sice vede k nejvyšší citlivosti stanovení (absolutní množství olova v přidavku i vzorku se v tomto případě nejvíce blíží sobě navzájem), zároveň ale vede k nejvyššímu odhadu nejistoty výsledku. Je to proto, že odměřování malého objemu je poměrně nepřesné, viz tabulka II. Nejmenší odhad nejistoty dává objem 50 μl izotopového standardu. Kombinují se zde zřejmě tyto vlivy: citlivost, poměr hmotností Pb v přidavku a vzorku a nejistota odměřování objemu. Tento objem byl zahrnut do standardního postupu.

Pracovní rozsah metody, tedy rozsah, pro který může být dosažena přijatelná správnost a přesnost, je u této metody velice flexibilní. Dolní hranice rozsahu bude totožná s mezí stanovitelnosti, horní hranici je možné posouvat volbou hmotnosti navážky a objemu izotopového standardu. Pro testovaný rozsah 0–1 000 ng.g^{-1} Pb jsou zvolené parametry vyhovující (viz tabulka III). Pro vyšší obsahy olova je možné buď snížit hmotnost navážky, nebo zvýšit objem přidavku izotopového standardu.



Obr. 3. Vliv objemu izotopového standardu V na citlivost df/dx a nejistotu analýzy $u(x)$; citlivost: 1: $V = 100 \mu\text{l}$, 2: $V = 50 \mu\text{l}$, 3: $V = 20 \mu\text{l}$; nejistota: 4: $V = 100 \mu\text{l}$, 5: $V = 50 \mu\text{l}$, 6: $V = 20 \mu\text{l}$, hmotnost navážky m je ve všech případech 0,5 g

3.3. Selektivita a specifičnost

Selektivita udává rozsah, ve kterém může být analyt stanoven v komplexní směsi, aniž by došlo k interferenci s ostatními složkami ve směsi. Metoda, která je naprosto selektivní, se nazývá specifická. Stanovení Pb metodou IDMS může být rušeno přítomností Hg a W ve vzorku. Izotop ^{204}Hg je pomocí kvadrupólového filtru nerozlišitelný od izotopu ^{204}Pb . Vliv rtuti lze ale podstatně omezit měřením signálu izotopu ^{201}Hg , který se po příslušném přepočtu odečte od hrubého signálu linie 204 amu. Tuto korekci provádí software přístroje automaticky. Vlivem nižší přesnosti měření velmi malých signálů izotopu ^{201}Hg a vlivem hmotnostní diskriminace mezi ionty ^{201}Hg a ^{204}Hg není tato korekce zcela přesná a určitý vliv interferentu přetrvává. Měřením bylo zjištěno, že koncentrace 100 ng.ml⁻¹ Hg v měřeném roztoku vyvolá změnu poměru signálů příslušných izotopů olova odpovídající snížení obsahu přibližně o 5 ng.g⁻¹. Slovo přibližně je uvedeno proto, že toto snížení není v celém pracovním rozsahu metody konstantní. Obdobně wolfram ruší stanovení tvorbou molekulárního iontu $^{186}\text{W}^{18}\text{O}$. V tomto případě není možné matematickou korekci provést, avšak vzhledem k nízkému zastoupení nuklidu ^{18}O v přírodním kyslíku je výskyt tohoto molekulárního iontu malý. Koncentrace 100 ng.ml⁻¹ W vyvolala shodnou změnu poměrů signálů izotopů olova odpovídající snížení přibližně o 5 ng.g⁻¹ Pb v původním vzorku. Testované koncentrace 100 ng.l⁻¹ Hg a 100 ng.ml⁻¹ W odpovídají po přepočtu na původní vzorek obsahu 10 000 ng.g⁻¹, tedy obsahům, které se u obou prvků vyskytují zcela ojediněle. Interference je tedy možno považovat za nevýznamné.

3.4. Mez detekce a mez stanovitelnosti

Mez detekce analytu byla stanovena opakovanou analýzou slepých pokusů zahrnující celý proces včetně rozkladu. Střední hodnota pro $n = 8$ byla -0,7 ng.g⁻¹ Pb a směrodatná odchylka dosáhla hodnoty $s = 3$ ng.g⁻¹ Pb. Mez detekce vypočtená jako trojnásobek směrodatné odchylky slepých pokusů má hodnotu přibližně 10 ng.g⁻¹ Pb. Mez stanovitelnosti je nejnižší koncentrace analytu, jež může být stanovena s přijatelným stupněm přesnosti a správnosti. Obvyklou hodnotou je desetinásobek směrodatné odchylky slepých pokusů, v tomto případě tedy má mez stanovitelnosti hodnotu 30 ng.g⁻¹ Pb.

3.5. Robustnost měření

Analytické stanovení by nemělo být citlivé vůči malým odchylkám od standardního operačního postupu. Metoda IDMS

je ze svého principu nezávislá na výtěžnosti rozkladu: měří se poměr signálů a ne jejich absolutní hodnota. Izotopový standard se ovšem musí přidat již před rozkladem. Hodnota poměru signálů je naopak citlivá na správné nastavení přístrojových parametrů, proto byl test robustnosti zaměřen právě na ně. Test byl proveden podle Plackettova-Burmanova plánu pro tři faktory¹⁸, kterými byly příkon do plazmatu (správná hodnota 1 100 W, alternativní hodnota 1 000 W), průtok Ar zmlžovačem (správná hodnota 0,80 l.min⁻¹, alternativní hodnota 0,85 l.min⁻¹) a režim napětí na iontové optice (konstantní hodnota odpovídající maximálnímu signálu ^{208}Pb versus režim „autolens“ nastavený na maxima signálů ^9Be , ^{59}Co , ^{115}In a ^{208}Pb). Pro každé uspořádání faktorů bylo změřeno pozadí, roztok samotného izotopového standardu 10 ng.ml⁻¹ a vzorek. Jako srovnávací veličina sloužil vypočtený hmotnostní zlomek Pb ve vzorku a nikoli jen naměřený poměr signálů příslušných izotopů. Přestože testované přístrojové parametry mají vliv na hodnotu opravného faktoru, který se pohyboval v rozmezí 1,0014–1,0163, vliv na konečný výsledek analýzy (viz tabulka IV) byl pro všechny tři faktory nevýznamný, což bylo potvrzeno běžnými statistickými testy.

3.6. Správnost a přesnost

Správnost metody (shoda získané hodnoty a správné hodnoty) byla ověřena analýzou několika certifikovaných referenčních materiálů (CRM) a připraveného primárního roztoku Pb,

Tabulka III

Výsledky analýz olova v certifikovaných referenčních materiálech a primárním roztoku olova

Materiál	Správná hodnota ^a [ng.g ⁻¹]	Nalezeno [ng.g ⁻¹]
CRM 184, Bovine Muscle, BCR	239±11	238 237 218
SRM 1577a, Bovine Liver, NIST	129±4	127 120
SRM 1515, Apple Leaves, NIST	470±24	451 446
SRM 1566a, Oyster Tissue, NIST	371±14	358 362
Primární roztok Pb	80,5±0,5	85 89
	161±1	167 160
	403±2	398 394
	806±3	793 803

^aCertifikovaná hodnota pro certifikované referenční materiály nebo teoretická hodnota obsahu olova v primárním roztoku

Tabulka IV

Testy robustnosti

Pokus	Příkon do plazmatu [W]	Průtok Ar zmlžovačem [ml.min ⁻¹]	Režim napětí na iontové optice	Opravný faktor ve vzorku [ng.g ⁻¹]	Obsah Pb
1	1 100	0,80	konstantní napětí	1,0163	351
2	1 000	0,80	Autolens	1,0057	352
3	1 100	0,85	Autolens	1,0014	353
4	1 000	0,85	konstantní napětí	1,0043	350

jehož koncentrace byla ověřena nezávislými primárními metodami. Výsledky analýz jsou uvedeny v tabulce III. Hodnoty uvedené u primárního roztoku představují dodané či nalezené množství olova vztažené na hypotetickou navážku 0,5 g vzorku, hodnoty nejistot u dodaných množství olova zahrnují kromě nejistoty primárního roztoku i nejistotu ředění. Výsledky získané analýzou CRM leží ve většině případů uvnitř intervalu spolehlivosti pro certifikovanou hodnotu, ve dvou případech byla nalezená hodnota poněkud nižší. Nalezené hodnoty primárního roztoku byly s teoretickými hodnotami srovnány pomocí lineární regrese. Teoretické hodnoty byla uvažována jako nezávisle proměnná, zatímco nalezené hodnoty jako závisle proměnná. Konstanta a regresního vztahu (úsek na ose y , systematická odchylka) se statisticky neliší od nuly, konstanta b regresního vztahu (směrnice) má hodnotu $0,990 \pm 0,011$ a neliší se statisticky od jedničky. Znamená to, že metoda poskytla správné výsledky i v tomto případě.

Přesnost metody (míra těsnosti shod mezi vzájemně nezávislými výsledky zkoušek) má dva základní typy: opakovatelnost a reprodukovatelnost. Opakovatelnost metody byla vypočtena jako reziduální směrodatná odchylka z výsledků analýz CRM a primárního roztoku (po vyloučení odlehlého výsledku CRM Bovine Muscle 218 ng.g^{-1}) a má hodnotu 4 ng.g^{-1} . Tato hodnota je velice blízká hodnotě standardní nejistoty výsledků získané pomocí počítačových simulací. Je to proto, že zvolený model odhadu nejistot zahrnoval pouze parametry ovlivňující vlastní měření. Tento model sloužil zejména k optimalizaci měření. Celková nejistota výsledků analýz bude poněkud větší, protože do jejího odhadu je nutné zahrnout i okolnosti ovlivňující rozklad vzorku (kontaminace, paměťové efekty rozkladných nádobek apod.).

Reprodukovatelnost metody bez provedení mezilaboratorních testů nebylo možné stanovit.

4. Závěr

Izotopová zředovací hmotnostní spektrometrie má mezi ostatními metodami stopové analýzy kovů výjimečné postavení, protože je to metoda primární, tedy metoda s přímou návazností na mol. Svým charakterem (časová náročnost, náklady na izotopové standardy) není tato metoda určená pro rutinní analýzy, bývá ale naopak upřednostňována např. při certifikaci CRM a je to i metoda vhodná pro kalibrační laboratoře pracující v oboru chemických měření. Uvedené a diskutované testy ukázaly, že metoda IDMS si zachovává své dobré vlastnosti i při měření pomocí plazmových hmotnostních spektrometrů vybavených kvadrupolovým analyzátozem. Nedostatečná rozlišovací schopnost kvadrupólu je i příčinou toho, že tato metoda bez separace není pro olovo zcela specifická; existující interference rtuti a wolframu jsou však vzhledem k běžným hladinám těchto prvků v živočišných a rostlinných materiálech zanedbatelné. Dosažená mez detekce 10 ng.g^{-1} Pb je přiměřená tomu, že příprava vzorků nebyla prováděna ve speciální laboratoři vylučující i ultrastopové kontaminace. Není to však na závadu, protože běžný obsah olova v citovaných materiálech se pohybuje ve stovkách ng.g^{-1} , výjimečné nejsou ani obsahy o řád vyšší. Správnost metody byla potvrzena analýzou několika CRM a připraveného primárního roztoku olova. Opakovatelnost metody je vyhovující a je opět ovlivněna způsobem přípravy vzorků, zejména možnostmi kontaminace.

Vznik této práce byl podpořen grantem Ministerstva životního prostředí České republiky MR/14/95.

LITERATURA

1. *Akreditace chemických laboratoří*. Český institut pro akreditaci, Praha 1994.
2. ČSN-EN 45001: Všeobecná kritéria pro činnost zkušebních laboratoří.
3. *Metodické pokyny pro akreditaci MPA10-01-97*. Český institut pro akreditaci, Praha 1997.
4. De Bièvre P.: *Anal. Proc.* 30, 328 (1993).
5. De Bièvre P.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 337, 766 (1990).
6. Beary E. S., Paulsen P. I.: *Anal. Chem.* 65, 1602 (1993).
7. McLaren J. W., Beauchemin D., Berman S. S.: *Anal. Chem.* 59, 610 (1987).
8. Tarn-Jiung Hwang, Shium-Jen Jiang: *J. Anal. At. Spectrom.* 77, 353 (1996).
9. Tanzer D., Heuman K. G.: *Anal. Chem.* 63, 1984 (1991).
10. Wu J., Boyle E. A.: *Anal. Chem.* 69, 2464 (1997).
11. Chang C. C., Jiang S. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 75 (1997).
12. Beary E. S., Paulsen P. J., Jassie L. B., Fassett J. D.: *Anal. Chem.* 69, 758 (1997).
13. Thompson J. J.: *J. AOAC Int.* 76, 1378 (1993).
14. Mestek O., Suchánek M., Hrubý V.: *Accreditation and Quality Assurance*, v tisku.
15. Catterick T., Handley H., Merson S.: *At. Spectrosc.* 16, 229 (1995).
16. Mestek O., Suchánek M., Koplík R., Fingerová H., Čurdová E.: *Fresenius' J. Anal. Chem.*, v tisku.
17. IUPAC: *Pure Appl. Chem.* 70, 217 (1998).
18. Massart D. L., Vandeginste B. G. M., Deming S. N., Michotte Y., Kaufman L.: *Chemometrics: A Textbook*, str. 101. Elsevier, Amsterdam 1998.

O. Mestek^a, R. Koplík^b, H. Fingerová^b, and M. Suchánek^a (^a*Department of Analytical Chemistry, Department of Food Chemistry and Analysis, Institute of Chemical Technology, Prague*); **Validation of Lead Determination in Materials of Animal and Plant Origin by Isotope Dilution Mass Spectrometry**

The method involves sample decomposition in a microwave oven with HNO_3 and H_2O_2 after addition of the spike of ^{204}Pb isotope and measurement of $(^{206}\text{Pb } ^{207}\text{Pb } ^{208}\text{Pb})/^{204}\text{Pb}$ ratio. This measurement is more sensitive and more precise than the measurement of the $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio. The optimum sample mass and the spike amount for a wide working range were chosen by computer simulation of uncertainty. The method is robust, and the results are not influenced by small changes in the apparatus setting (i.e., rf power, Ar nebulizer flow, ion lens voltage). The accuracy of the method was verified by analysis of several CRM and by analysis of an in-house prepared primary solution of Pb. The detection limit is 10 ng per gram of Pb and the reproducibility of the method is 4 ng per gram of Pb. The interferences of ^{204}Hg and $^{186}\text{W}^{18}\text{O}$ ions were found to be negligible with respect to the content of mercury and tungsten in animal and plant samples.