

Rezumatul Etapei III

În etapa a III-a a proiectului, denumită „Evaluarea comparabilității parametrilor de performanță a metodelor de determinare a contaminanților”, s-a continuat axa verticală a proiectului prin care să se asigure referințe recunoscute la care să se racordeze metode aplicate pentru determinarea contaminanților și reziduurilor și cele mai bune practici de evaluare a realizării acestei racordări.

Primele obiective avute în vedere în această etapă s-au referit la:

- a) Implementarea metodei de evaluare dezvoltate în etapa II.2 și evaluarea capabilității de determinare a reziduurilor la nivelul de reglementare
- b) Experimentarea metodei primare pentru racordarea metodologiilor de determinare contaminanți
- c) Participare la un Comitet Tehnic BIPM pentru susținere capabilități
- d) Dezvoltarea unei metode de evaluare a metodologiilor folosite pentru determinarea contaminanților

Pentru atingerea acestor obiective, s-au desfășurat activități de:

- experimentare a metodelor gaz-cromatografice cuplate cu spectrometria de masă, în continuarea celor demarate în etapa anterioară, precum și a metodelor spectrometrice de masă cu plasmă cuplate inductiv pentru determinarea de concentrații masice de pesticide și, respectiv, de metale în grele aflate în eșantioane reale;

- evaluarea preliminară a capabilității de determinare a contaminanților (reziduuri de pesticide și metale grele) folosind metodă GS-MS/ICP-MS în perspectiva confirmării lor într-o comparare relevantă CIPM MRA;

- realizarea și evaluarea stabilității în timp și a omogenității a două materiale de referință conținând matrice alimentară, intenționate a fi utilizate în scheme de evaluare de capabilitate (PT);

- elaborare de protocol de comparare, aplicabil în exercițiile planificate în etapa ulterioară a proiectului;

- colaborare internațională la nivelul Comitetului Consultativ pentru Cantitate de Substanță al Comitetului Internațional pentru Măsură și Greutăți pentru includerea BRML-INM în procesul de dezvoltare și confirmare de cel puțin un CMC în domeniul măsurărilor chimice de alimente;

- diseminare a rezultatelor parțiale obținute în cadrul proiectului la manifestări de prestigiu – congresul internațional de metrologie.

În condițiile în care, în fazele anterioare ale contractului 51-084 s-au achiziționat două echipamente performante și s-au realizat și asigurat condițiile necesare de instalare și operare, s-au experimentat capabilități de determinare a reziduurilor de pesticide și de metale grele (Pb, Cd și Ni) în eșantioane reale de apă potabilă. În cazul metodei GC-MS s-au efectuat experimentări preliminare în urma cărora s-au obținut valori de recuperare în limitele de recomandare (70 ... 130) % pentru 14 componenți, din totalul celor 21 tipuri de pesticide analizate. Abaterile standard experimentale asociate recuperărilor determinate s-au încadrat între limitele (18 ... 20) %. De asemenea, s-au identificat căile de îmbunătățire a rezultatelor obținute și s-a concluzionat necesitatea obiectivă de asigurare a condițiilor de mediu. În urma experimentelor preliminare efectuate aplicând metoda ICP-MS, valorile raportate au fost măsurate în raport cu materiale de referință certificate cu trasabilitate documentată la SI. Incertitudinea extinsă asociată s-a încadrat în parametrii metodei indicați de directivă (10 %), iar metoda dezvoltată asigură exactitatea necesară pentru atribuirea de valori de referință credibile și trasabile SI, unor eșantioane reale de apă pentru a putea fi utilizate în teste de evaluare a capabilității (PT), într-o etapă ulterioară a proiectului;

În vederea participării într-o comparare relevantă CIPM MRA pentru susținerea declarării unor CMC-uri în domeniul specific proiectului, în etapa aceasta s-a participat la lucrările Comitetului Consultativ pentru Cantitate de Substanță, organizat în luna aprilie a acestui an, iar în urma acestei participări s-a agreat lansarea, în ultima parte a acestui an, a unei comparări cheie suplimentară CCQM.

Au fost realizate două materiale de referință, unul conținând metale grele (Cd, Cu, Pb și Zn) în vin și celălalt conținând aceleași metale grele în suc de grapefruit. Materialele obținute au fost testate din punct de vedere al omogenității și stabilității și urmează să fie utilizate în etapele viitoare pentru realizarea axei orizontale a proiectului, respectiv, pentru evaluarea capabilității de măsurare a laboratoarelor de rutină într-un exercițiu colaborativ. De asemenea, pentru realizarea acestui exercițiu a fost elaborat protocolul comparării.

Din analiza critică a căilor de atingere a comparabilității rezultatelor măsurărilor chimice raportate în legătură cu calitatea alimentelor și racordarea acestora la referințe recunoscute, s-au concluzionat o serie de aspecte practice și de concepție:

- susținerea tehnico-științifică a rezultatelor măsurărilor raportate în domeniul controlului alimentelor și produselor alimentare este necesar să se bazeze pe referințe naționale și internaționale recunoscute prin etalonări trasabile SI și/sau prin CMC-uri publicate în baza de date;
- institutul național de metrologie contribuie în mod direct la comparabilitatea și trasabilitatea măsurărilor efectuate prin servicii specifice, materiale de referință certificate furnizate, asigurarea suportului tehnic pentru comunitatea laboratoarelor de încercare a alimentelor;
- dezvoltarea sistemului de referințe național care susține racordarea tuturor măsurărilor la referințe recunoscute internațional are la bază participarea cu rezultate bune a BRML – INM în comparări relevante CIPM – MRA;
- participarea în comparări relevante și dezvoltarea referințelor naționale (etaloane fizice și materiale de referință certificate) constituie adevărate proiecte de cercetare științifică deoarece activitățile efectuate în acest scop implică, în afara măsurărilor propriu-zise, și dezvoltarea și validarea de metode de ordin superior, estimarea și raportarea incertitudinii de măsurare asociate rezultatelor declarate, evaluarea gradului de echivalență în raport cu valoarea de referință a comparației cheie etc.;
- capabilitățile de măsurare și etalonare asigurate în prezent de România acoperă în mică măsură nevoile naționale și justifică abordarea verticală a proiectului care vizează dezvoltarea de metode primare trasabile SI;
- evaluarea comparabilității rezultatelor raportate la nivelul laboratoarelor de încercare în domeniul alimentelor, prin comparări interlaboratoare, se înscrie în atribuțiile unui institut național de metrologie și justifică abordarea orizontală a proiectului care vizează dezvoltarea de scheme de capabilitate în colaborare cu institute acreditate – partenerul INCD ICECHIM, din consorțiul creat pentru realizarea proiectului 3125

Rezultatele preliminare obținute în etapele anterioare ale proiectului au fost diseminate în cadrul congresului internațional de metrologie, desfășurat în luna iunie în Franța, în cadrul lucrării M.Anghel, „Uncertainty evaluation of mass concentration of exhaled breath alcohol” (<http://www.metrologie2009.com>).

Ultima activitate aferentă etapei III/2009 a avut drept scop *Inițierea / confirmarea asigurării racordării la referințe recunoscute de UE (CMC) pentru contaminanți și metoda primară.*

Realizarea acestui scop marchează, pe de o parte, atingerea unui obiectiv al prezentului contract de cercetare și anume cel referitor la omologarea rezultatelor obținute în proiect și, pe de altă parte dovada finală a faptului că rezultatele, indiferent de gradul de exactitate asociat și de scopul în care acestea sunt raportate în România, au credibilitate și fundamentare metrologică și pot fi recunoscute mutual în toate statele semnatare ale Convenției Metrului care s-au angajat în

Aranjamentul de Recunoaștere Reciprocă a etaloanelor naționale și a certificatelor de etalonare și de măsurare (CIPM MRA).

În cursul întâlnirii Comitetului Consultativ pentru Cantitate de Substanță organizată în luna aprilie a anului 2009, a fost agreată organizarea unei comparări cheie suplimentară „Plumb în vin”, legată de Compararea cheie CCQM K30, în trimestrul IV a anului 2009 fiind planificată prima etapă de transmitere a eșantioanelor de analizat și analiza acestora în laboratoarele participante.

Actualizând documentarea privind stadiul actualizat al problematicii abordate privind parametrii de performanță ai metodelor de analiză a vinului și mustului, publicate în ediția 2008 a Compendiumului Organizației Internaționale a Viei și Vinului și pentru participarea INM în compararea cheie suplimentară, în cadrul prezentei activități a fost dezvoltată o metodă de măsurare ICP-MS, au fost efectuate experimentări ale acestei metode în vederea verificării aplicabilității ei în cazul eșantioanelor de apă și a celor de vin precum și a validării parțiale în conformitate cu reglementările Organizației Internaționale a Viei și Vinului.

În acord cu prevederile Minutei încheiate cu ocazia întâlnirii Comitetului Consultativ pentru Cantitate de Substanță, organizată în luna noiembrie a anului 2009, lucrările comparării cheie suplimentare s-au amânat pentru luna aprilie 2010. Ca urmare, în această etapă de realizare a proiectului a fost efectuată doar inițierea confirmării capabilității de măsurare și etalonare, confirmarea fiind de așteptat a fi finalizată în luna octombrie 2010, la nivelul CCQM și în perioada 2011 – 2012 la nivelul Organizației Regionale de Metrologie EURAMET e.v și al Comitetului Reunit al BIPM și al Organizațiilor Regionale de Metrologie, JCRB în concordanță cu Regulile de Procedură adoptate de organizațiile internaționale de metrologie.

Din experimentările efectuate s-a evaluat deplasarea și fidelitatea metodei dezvoltate la INM prin utilizarea de Materiale de Referință Certificate, racordate la referințe internaționale recunoscute precum și de eșantioane reale de vinuri (alb și roșu), din producție românească. Rezultatele obținute au permis concluzionarea faptului că parametrii urmăriți s-au încadrat în limitele de reglementare și metoda dezvoltată este adecvată pentru aplicare în compararea cheie suplimentară.

De asemenea, experimentările efectuate și actualizarea documentării au pus în evidență surse de incertitudine a căror cuantificarea urmează să fie realizată în etapele viitoare ale prezentei temei de cercetare.

Având în vedere prevederile directivei de apă referitoare la parametrii de calitate necesari, au fost efectuate și experimentări suplimentare de recuperare ale valorilor de pesticide folosind metoda GC MS, configurată cu detector FID achiziționat în prima parte a etapei III. Măsurările au vizat confirmarea valorilor de recuperare folosind un MRC tip amestec de pesticide. Recuperarea s-a încadrat în limitele acceptate de reglementări internaționale și s-a îmbunătățit substanțial față de experimentările anterioare.