

Adaptació del mètode de determinació de NO_3^- en sòls a la UNE-EN ISO 17025



Treball fi de grau

Grau de Química

Tutor acadèmic: Coen de Graaf

Tutor empresa: Llorenç Montal i Escribà

Autora: Agnès Valls Ramon

Data: 7/6/2019

Índex

1. Resum.....	1
2. Objectiu	2
3. Introducció	2
4. Part experimental.....	7
4.1. Reactius	7
4.2. Smartchem	7
4.3. Mètode d'anàlisi	8
4.4. Optimització del mètode	9
4.5. Preparació de les recta patró	9
5. Resultats.....	16
5.1. Mostres utilitzades per a validar el mètode.....	16
5.2. Linealitat	16
5.3. Robustesa	16
5.4. Precisió.....	16
5.5. Repetibilitat	17
5.6. Reproduïbilitat.....	17
5.7. Límit de detecció i límit de quantificació.....	18
5.8. Recuperació i recta mitjana	19
5.9. ANOVA.....	20
6. Conclusions.....	27
Bibliografia.....	28
ANNEX.....	29

1. Resum

En aquest treball de fi de grau es durà a terme l'adaptació del mètode de nitrats en sòls en la UNE-EN ISO 17025. El treball es desenvoluparà a l'lersap, un laboratori certificat que pretén realitzar en un futur l'acreditació d'aquest mètode, per tant s'ha de seguir un procediment adequat que compleixi uns requisits fins a arribar a l'acreditació, aquest serà un procediment llarg i estructurat que tindrà uns diferents apartats començant per la base, que es en aquest cas es basa en familiaritzar-se en la ISO 17025.

In this end-of-degree project, the soil nitrate method will be adapted into UNE-EN ISO 17025. The work will be carried out at l'lersap, a certified laboratory that plans to accredit this method in the near future. Therefore, a suitable procedure must be followed that meets certain requirements until it reaches the accreditation. This will be a long and structured procedure that will have different sections starting with the base, which is in this case is based on familiarizing with the ISO 17025.

2. Objectiu

L'objectiu principal es optimitzar a nivell econòmic, tècnic i productiu un mètode d'assaig agronòmic per tal d'aconseguir complir els requisits tècnics que requereix aquell mètode que es vol validar i acreditar sota la UNE-EN ISO 17025.

3. Introducció

La realització d'aquest treball ha estat entre el departament d'agroalimentària i la d'instrumentació de l'empresa d'Illersap, situada en el polígon Neoparc de Lleida. Aquesta empresa es dedica a l'anàlisi mediambiental agrícola, alimentari i industrial i realitza determinacions F/Q i microbiològiques segons mètodes oficials de la unió Europea i de l'Associació Espanyola de Normalització, en diferents tipus de mostres, com ara aigües residuals, potables o bé sòls.

El treball es basa en l'adaptació d'un mètode de determinació de nitrats en sòls, això requereix complir uns requisits com a laboratori i aquests els podem trobar en la ISO 17025. Els coneixements previs adquirits anteriorment sobre aquest àmbits son molt pocs, per aquest motiu es durà a terme una repassada de la ISO 17025 des del començament, partint des de quins requisits tant de gestió com tècnics que s'han de complir. Com a laboratori certificat, ells tenen un sistema de gestió documentat on expliquen quins requisits compleixen com a empresa, com per exemple que s'ha de dur a terme un control estricte de tota la documentació, que el laboratori ha de disposar de personal suficient i dels recursos per a dur a terme les seves tasques. Com a requisits tècnics destacaria que s'han de tenir en compte tots els factors que influeixen en la validesa d'un mètode i per últim estimar-ne una incertesa.

Unes de les principals problemàtiques dels fertilitzants prové de l'acumulació de N en forma de NO_3^- , aquests nitrats son poc retinguts pels sòls i lixivien a capes més baixes, això pot provocar contaminació d'aqüífers o aigües superficials, a més a més l'excés de nitrats pot generar problemes d'eutrofització degut a la gran producció de fitoplàncton, pot augmentar la terbolesa de l'aigua, això fa que disminueixi la penetració de la llum solar i les plantes del fons marí morin, per tant hi hagi una disminució de l'oxigen dissolt en aigua i finalment hi hagi morts significatives de peixos, això portarà a la generació de gasos tòxics, males olors i alteracions de pH. [1]

En aquesta empresa s'utilitza un mètode no acreditat per a detectar nitrats en sòls, com ja he nombrat en l'apartat de l'objectiu, el mètode d'assaig utilitzat actualment no es del tot econòmic i productiu, per tant l'adaptació del mètode es durà a terme amb l'ajuda del mètode utilitzat al

departament d'agroalimentària i contactant amb el proveïdor de l'instrument previst a utilitzar que porta com a nom Smartchem i demanar-li si ens pot fer arribar una guia de detecció de nitrats en aigües de consum. Entre aquests dos mètodes arribarem a escriure el nostre PNT, i fer una posterior validació i acreditació del nou mètode.

Una vegada rebuda la guia enviada pel proveïdor veurem que ens marca unes pautes, però és evident que s'hauran de fer proves per a comprovar quines son les quantitats i concentracions que ens van bé per al nostre equip, partint de que hem rebut una guia per a una matriu diferent a la que nosaltres treballarem.

L'Smartchem és l'instrument que s'utilitzarà per dur a terme els anàlisis de nitrats, aquest instrument és un espectrofotòmetre visible, les seves característiques principals son que el rang de λ on es provoquen les transicions dels electrons de la capa externa compren entre 400-700 nm, els resultats seran donats amb absorbància ($A=\epsilon bC$), on la ϵ és la quantitat de radiació absorbia a una λ particular, b la distància recorreguda per la radiació dins la solució i C la concentració de la mostra.



FIGURA 1. INSTRUMENT SMARTCHEM

Per a dur a terme la validació del mètode partirem de dur a terme proves amb nitrats amb sòls utilitzant el mètode de la hidrazina, per lo qual haurem d'establir uns paràmetres de qualitat, tant de tipus científic com de tipus econòmic. Volem que el nostre mètode tingui una veracitat

i precisió exactes llavors podrem parlar de que el nostre mètode serà exacte, que sigui també sòlid i sigui capaç de no veure's afectat els seus resultats per canvis de les variables experimentals, i robust en el sentit de que no es vegi afectat pels analits presents a la matriu de la mostra, és a dir que el resultat no es vegi afectat en mostres amb les mateixes matrius però de característiques diferents. Una vegada tinguem clar quines son els paràmetres de qualitat que vulguem que tingui el nostre mètode començarem a treballar en una rutina. Quan obtinguem resultats els expressarem acompanyats de la seva incertesa amb un nivell α de significació i els seus graus de llibertat. Es mirarà si s'ha produït algun tipus d'error i en cas d'afirmació haurem de detectar de quin tipus d'error es tracta i en el possible cas els haurem d'avaluar i minimitzar. Una vegada tinguem el mètode validat, s'establiran uns controls de qualitat que ens permetin fer un seguiment del mètode, aquest procés pot arribar a tindre una durada d'un a dos mesos.

Seguidament es redactarà un PNT que sigui clar i concís que serà revisat pel director tècnic de laboratori i/o pel departament de qualitat i serà aprovat per la direcció. Per tal d'assegurar-nos la qualitat del mètode al llarg el temps es duran a terme exercicis d' intercomparació o bé es farà una comparació amb material de referència certificat. Per últim es presentarà l'acreditació.

La determinació de nitrats en sòls al departament d'agronòmic segueix el següent procediment:

- Abans de procedir a l'anàlisi de mostra, s'ha de fer un pretractament de la mostra sòlida, primerament assecar-la (24h aprox.)
- A continuació es tamisarà la mostra i es passarà la mostra pel Thermomix
- Es procedirà a la pesada de mostra d'uns 10 grams aproximadament per fer una posterior dilució de 1/5 amb aigua destil·lada
- S'afegeixen 50 ml d'aigua destil·lada, es tapa l'envàs on s'ha pesat la mostra i s'agitarà al vaivé durant uns 30'.
- El següent pas ja serà la llegida de nitrats utilitzant un dispositiu de llegida anomenat Nitracheck.

Funcionament de Nitracheck:

Realitza la reducció de nitrats a nitrits mitjançant com a reductor una amina aromàtica que dona una sal de diazoni. La concentració de nitrats es determina semi quantitativament amb la comparació visual de la zona de reacció de la tira d'assaig amb les zones d'una escala colorimètrica. L'instrument donarà la concentració de nitrats amb ppm, sempre i quan la mostra tingui una concentració menor que 500 ppm, sinó la dilució s'haurà de diluir.

La realització de les mesures de la concentració amb el Nitracheck suposa invertir molt de temps, per una part perquè l'instrument està un minut per donar resultats d'una sola mostra i a més a més el tècnic responsable de les mesures ha d'estar agitant la tira indicadora durant un cert temps abans de fer la llegida i això suposa estar sempre pendent de les mesures en tot moment, i no ens surt rentable si ens surt un tanda de 50 mostres. Per això passarem a utilitzar l'Smartchem un instrument on tu li afegeixes els reactius i mostres necessàries i les mesures es realitzen automàticament.

Una vegada tinguem les mostres deixades un dia per decantació, es pujaran al departament d'instrumentació i es filtraran amb un filtre de $0.22\ \mu\text{m}$ i es disposarà directament als vials que van als racks de l'Smartchem.



FIGURA 2. RACKS DINS DE L'SMARTCHEM

Reacció:

Per a determinar els nitrits es formarà un compost colorant azoic porpra vermellós, produït a pH 2-2.5 per acoblament de la sulfanilàmida diazotitzada amb diclorhidrat de N-(1-naftil)-etilendiamina.

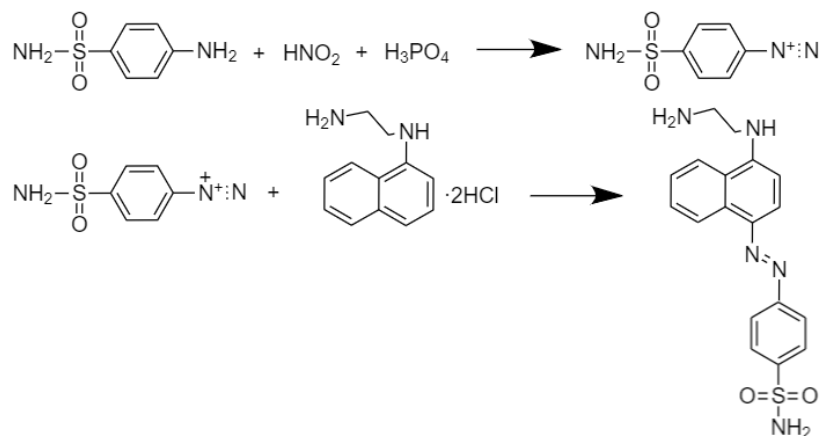


FIGURA 3. ETAPES DE LA REACCIÓ DE DIAZOTACIÓ

En la primera etapa es produeix la reacció de Sandmeyer, on una sulfanilàmida reacciona amb HNO_2 per a produir una sal de diazoni, aquesta sal pot experimentar una reacció d'acoblament amb anells aromàtics actius (segona etapa) com ara amb arilamines per acabar produint un compost azo de color brillant. [1] Les reaccions d'acoblament de diazoni són substitucions electrofíliques aromàtiques en les que un ió diazoni carregat positivament es l'electròfil i reacciona amb un anell ric en electrons d'una arilamina. Aquesta reacció transcorre en general en la posició para.

4. Part experimental

4.1. Reactius

Reactiu	Puresa %	Pes molecular (g)	Descripció	Manipulació
$\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$	100	130.12	Corrosiu i tòxic	Bata, guants i ulleres
NaOH	40	40.00	Corrosiu, irritant	Bata, guants i ulleres
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100	249.70	Nociu, irritant i perillós per al medi ambient	Bata, guants i ulleres
Sulfanilamida	98	172.21	Perillós per a la salut i nociu	Bata, guants i ulleres
H_3PO_4	65	98.00	Corrosiu	Bata, guants i ulleres
N-1-Naphthyl etilendiamine dihydrochloride	100	186.26	Irritant	Bata, guants i ulleres

TAULA 1. REACTIUS REPRESENTATius I LES SEVES CARACTERÍSTIQUES

[2] [3] [4] [5] [6] [7]

4.2. Smartchem

L'instrument utilitzat en aquest mètode és un espectrofotòmetre visible automàtic, el qual té com a detector un prisma que recull feixos de llum. Una vegada obert el software de l'Smartchem es duran a terme dos neteges amb una solució de HCl 0.02M, seguidament dos neteges amb aigua MilliQ i finalment un blanc amb aigua i sabó el qual l'anomenem "Probe Rinse". L'automatització de l'equip ens permet introduir les mostres prèviament tractades i filtrades, els reactius d'hidrazina, NaOH i el colorant, el patró de calibratge on a partir d'aquí el mateix equip durà a terme les diferents dilucions per als patrons de diferent concentració. Com podem observar a la imatge, el software que va connectat amb l'equip ens indica amb diferents colors quin és l'estat o posició dels diferents vials que hem introduït. Una vegada seleccionat el

mètode NO3S i tinguem el número de mostres introduïdes l'Smartchem realitzarà les mesures indicades i hauré d'esperar el temps necessari per a que acabi el seu procés i ens pugui facilitar la recta de patrons i les absorbàncies dels diferents QC's i mostres introduïdes.



FIGURA 4. INSTRUMENT SMARTCHEM

4.3. Mètode d'anàlisi

El mètode d'anàlisi emprat per la determinació de nitrats en sòls es basa en un mètode enviat pel fabricant de l'instrument utilitzat i pel proveïdor. El mètode prèviament emprat en l'apartat d'agroalimentària es durà a terme exactament fins al punt d'abans de procedir a l'anàlisi, on abans s'utilitzava l'aparell de Nitracheck. Una vegada tinguem les mostres decantades procedirem a agafar solució sobrenedant i es filtrarà amb un filtre de $0.22 \mu\text{m}$ i es disposa en un tub de plàstic.

Dades proveïdor (1l)	Dades adaptades per al nostre mètode (100ml)
5,4 g NaOH a 1000 ml = 0.13M	0.1M
0.9 g $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$	0.09 g $\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$
0.03 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.0047 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
10 g sulfanilamida	1 g sulfanilamida

200 ml H_3PO_4	20 ml H_3PO_4
0.8 g N-1-Naphthyl etilendiamine dihydrochloride	0.08 g N-1-Naphthyl etilendiamine dihydrochloride

TAULA 2. ADAPTACIÓ DE LES DADES AL NOSTRE MÈTODE

El mètode descrit en el fulletó ens indica quin es el procediment per a preparar els reactius a utilitzar tot expressat com si volguéssim preparar 1l, el nostre objectiu en la taula 2 es calcular quines serien les quantitats exactes de reactius per a preparar 100 ml totals, ja que les quantitats gastades pel nostre instruments no son molt grans, per tant, ens interessa disminuir el volum.

4.4. Optimització del mètode

En l'apartat anterior s'ha descrit el mètode s'utilitzarà per determinar nitrats en sòls. En els següents apartats s'expliquen algunes optimitzacions dutes a terme abans de ficar a punt el mètode i començar-lo a validar.

4.5. Preparació de les recta patró

-Solució patró NH_4NO_3^- de 1000 mg/l, a partir del qual prepararem els nostres QC's.

-Solució patró de 100 mg/l

$$25 \text{ ml} \cdot \frac{100 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1000 \text{ mg}} = 2.5 \text{ ml}$$

En un matràs de 25 ml introduïrem 2.5 ml de solució patró de 1000ppm i ho enrasarem amb aigua mq.

-QC's:

- 2 ppm:

$$25 \text{ ml} \cdot \frac{2 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1000 \text{ mg}} = 0.05 \text{ ml}$$

En un matràs de 25 ml introduïrem 0.1 ml de solució patró de 1000 ppm i ho enrasarem amb aigua mq.

- 5 ppm:

En un matràs de 25 ml introduïrem 0.125 ml de solució patró de 1000 ppm i ho enrasarem amb aigua mq.

- 20 ppm:

En un matràs de 25 ml introduïrem 0.5 ml de solució patró de 1000 ppm i ho enrasarem amb aigua mq.

Preparació reactius:

-Hidrazina: en un matràs de 100 ml es pesen 0.09g de sulfat d'hidrazina i 0.0047g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

-Reactiu colorant: en un matràs de 100 ml es pesen 1g de sulfanilamida, 0.08g N-1-Naphthyl etilendiamine dihydrochloride i 20 ml d' H_3PO_4 65%.

-Reactiu NaOH: en un matràs de 100 ml s'addicionen 0.188 ml de NaOH 40% i s'enrasa amb aigua MilliQ.

Preparació de la recta de calibratge:

L'interval de linealitat en el qual treballarà l'instrument està comprès de 2-20 mg/l, si el nostre interval de treball sobrepassa l'interval de linealitat haurem de dur a terme dilucions, començant amb una $\frac{1}{2}$, si és necessari es realitzarà una $\frac{1}{5}$ i finalment com a màxim es farà una $\frac{1}{10}$.

A partir de la solució mare de 100 ppm preparem una bateria de patrons, com l'interval de concentracions va de 0.5 ppm fins a 20 ppm es van escollir les concentracions representades en la següent taula.

Patró	Concentració (mg/l)
1	0.5
2	2
3	5
4	10
5	15
6	20

TAULA 3. RECTA DE CALIBRATGE

Un cop es té la solució patró fiquem en marxa el nostre equip i introduïm a l'instrument les mostres, el patró de 100ppm fet a partir del de 1000ppm, els reactius colorants i 6 cubetes buides per a que es realitzin els patrons automàticament. Seleccionem el mètode de nitrats en sòls.

L'equip treballarà agafant una quantitat de mostra d'uns 50 μl , agafarà 300 μl de reactiu NaOH i es deixarà reposar la mostra 36'', a continuació s'afegirà 100 μl de reactiu hidrazina i es deixarà

reposar uns 360'', per últim s'addicionarà el reactiu colorant i es procedirà a fer la lectura al cap de 180''.

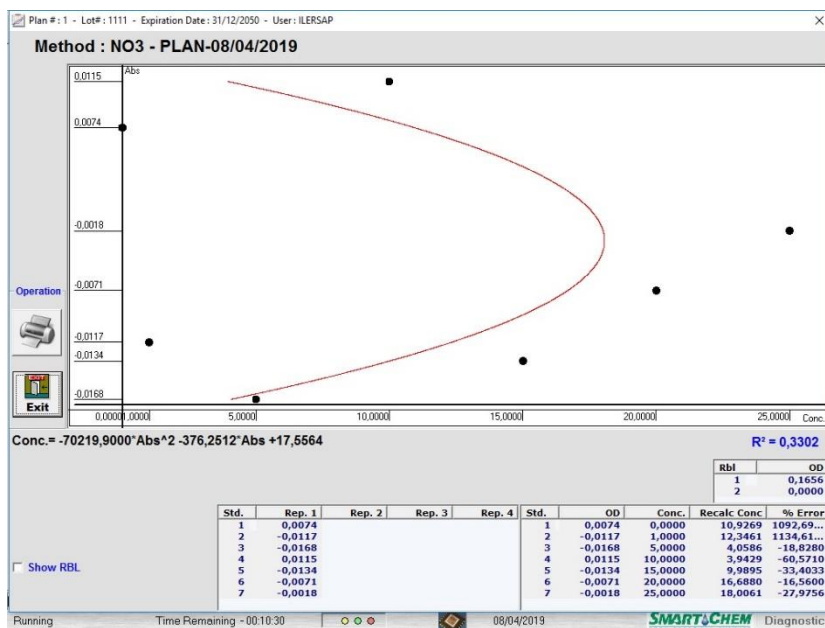


FIGURA 5. RECTA 1A PROVA

QC's	Concentració (ppm)
QC01	9.914
QC02	1.062
QC03	13.710
QC04	17.596

TAULA 4. RESULTAT QC'S PROVA 1.

Una vegada obtinguts els resultats de la primera prova observats en la figura 4 i la taula 4, podem observar que no son satisfactoris, obtenim unes absorbàncies molt baixes i la recta de patrons no es lineal, no segueix cap tendència. Després de realitzar un seguit de proves amb l'instrument es va arribar a la conclusió de que s'havien d'optimitzar les quantitats de reactius utilitzats.

Seguidament es van realitzar un seguit de proves visuals per observar amb quines quantitats de reactius i mostra es produeix la coloració, i per tant seria possible llegir-hi l'absorbància en l'Smartchem, aquestes quantitats de reactius i mostres estan representades en la taula següent.

Prova	Mostra (μl)	NaOH (μl)	HYDR (μl)	RNO ₂ (μl)	Coloració
1	50	300	100	215	No
2	50	100	100	215	No
	50	200	100	215	No
	50	250	100	215	No
3	50	500	50	150	No
	50	500	75	150	No
	50	500	100	150	No

4	50	500	50	50	No
5	30	300	100	215	No
6	30	150	100	215	Sí
	30	200	100	215	Sí
	30	250	100	215	No
7	50	200	100	215	Sí
	100	200	100	215	Sí
8	50	100	100	215	No
	50	200	100	215	Sí
	50	250	100	215	No
9	50	300	50	215	No
	50	300	75	215	No
	50	300	100	215	No
10	50	500	50	50	No
11	30	300	100	215	No
12	30	200	100	215	Sí
	30	250	100	215	No
13	50	200	100	215	Sí
	100	200	100	215	Sí

TAULA 5. PROVA QUANTITATS DE MOSTRA I REACTIUS

L'ordre d'addició del reactiu a la mostra és el mateix que el present en la il·lustració 6, a més a més també s'ha tingut en compte el temps d'espera de reacció amb l' NaOH i la hidrazina, que han estat 30'' i 6' respectivament.

El seguit de proves fetes ens han fet arribar a la conclusió de que havíem d'optimitzar els diferents paràmetres, i per lo tant reduir la quantitat d' NaOH de 300 μl a 200 μl i augmentar la quantitat de mostra de 50 μl a 100 μl per a que ens dones una coloració rosa.

Una vegada hem realitzat les diferents proves de coloració i veiem quines son les quantitats que ens donen coloració amb una certa fiabilitat, procedim a fer la prova colorimètrica amb els patrons de calibratge.

Patrons (ppm)	Mostra (μl)	NaOH (μl)	HYDR (μl)	RNO₂ (μl)	Coloració
1	100	200	100	215	Sí
5	100	200	100	215	Sí
10	100	200	100	215	Sí
15	100	200	100	215	Sí
20	100	200	100	215	Sí
25	100	200	100	215	Sí

TAULA 6. PROVA DE COLORACIÓ AMB ELS PATRONS.

Aplicant les quantitats adequades de cada reactiu hem arribat a una coloració rosa en tots els patrons, tenint en compte l'efecte de la temperatura [8] a la qual treballa l'instrument, per tant afegint totes les proves en un bany d'aigua calenta.

Tot seguit, durem a terme una prova del mètode manualment, és a dir, farem la preparació dels reactius a gran escala, seguirem l'ordre d'addició indicat pel proveïdor i posteriorment farem la llegida de l'absorbància amb un espectrofotòmetre Visible.

	Volum Smartchem (μl)	Volum gran (μl)	Estimació volum (μl)
Sample (μl)	100	813	800
NaOH (μl)	200	1626	1600
HYDR (μl)	100	813	800
RNO₂ (μl)	215	1748	1700
Volum total (μl)	615	5000	5000

TAULA 7. QUANTITATS DE REACTIUS AFEGIT

Patró (ppm)	Absorbància
1	0.026
5	0.026
10	0.034
15	0.044
20	0.056
25	0.039

TAULA 8. RESULTATS DONATS AMB ABSORBÀNCIA

Pendent	Ordenada a l'origen	Coefficient de correlació
0.002	0.015	0.9921

TAULA 9. PENDENT I ORDENADA A L'ORIGEN DE LA PROVA MANUAL

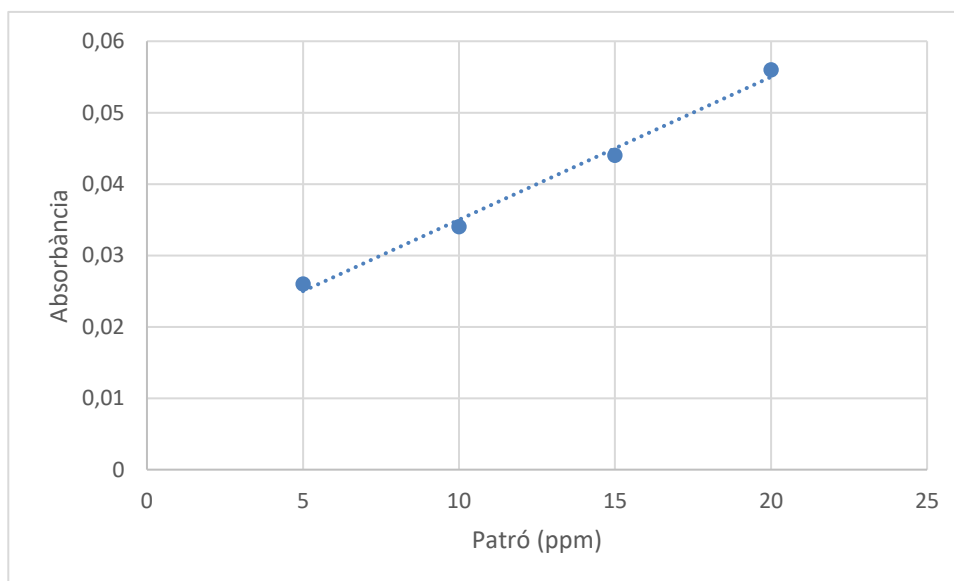


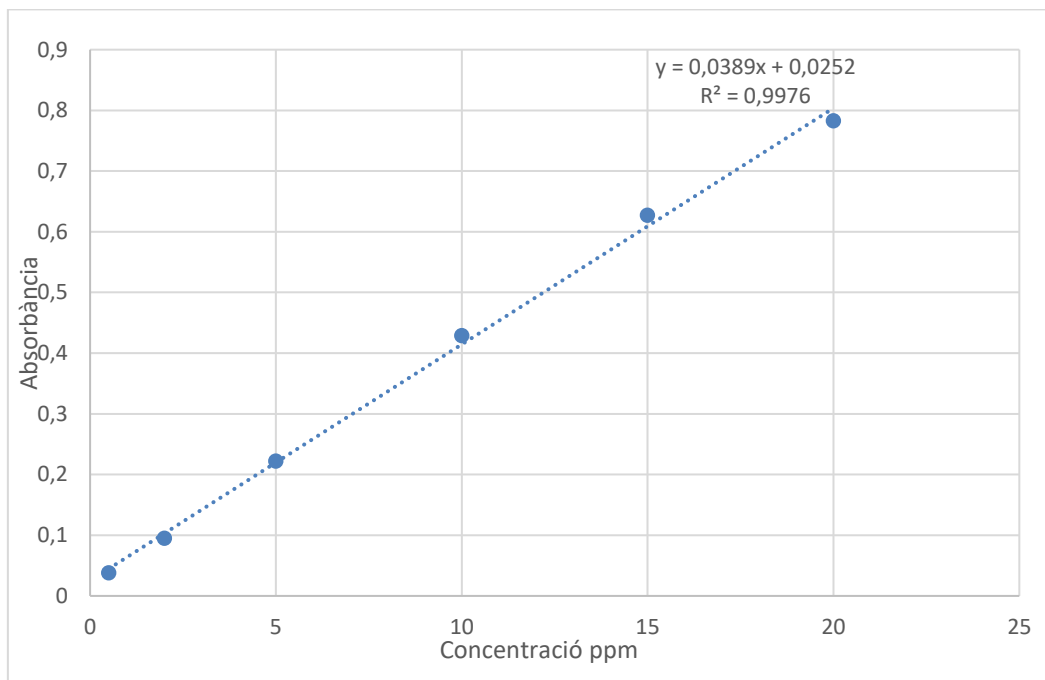
FIGURA 6. RECTA DE PATRONS DE LA PROVA MANUAL

Hem obtingut la recta de calibratge, on hem ajustat els valors pel mètode de mínims quadrats a una línia recta per poder obtenir la pendent i l'ordenada a l'origen. Un paràmetre que ens indicarà l'ajust dels valors al model de línia recta serà el coeficient de correlació. Com més s'acosti el valor a 1 més s'ajustarà a la recta establerta pel model.

A partir d'aquí anirem realitzant proves i començarem a validar el mètode per acabar tenint una incertesa sobre les mesures realitzades als nitrats.

En la taula 10 obtindrem una sèrie de rectes amb les concentracions de patrons i les seves respectives concentracions reals.

Patró (ppm)	Concentració real (ppm)
0.5	0.5251
2	1.9094
5	5.1879
10	10.3093
15	15.4285
20	19.4289

TAULA 10. RESULTATS CONCENTRACIÓ REAL DELS PATRONS

FIGURA 7. RECTA PATRONS

Una vegada optimitzades les quantitats de mostra i reactius procedirem a la validació del mètode i intentarem obtenir rectes com la que es mostra en la figura 6, amb un coeficient de correlació que sigui proper a 1.

Hem dut a terme dopatges sobre unes mostres a l'atzar. El procés consisteix en poder observar que el mètode ens dona una certa linealitat. El procés de dopatge a seguir és el següent:

-pesar 10 g de mostra i portar a un envàs de 100 ml

-addicionar ml solució de NO_3^- de 1000 ppm + 50 ml H_2O

- QC02 (2 ppm):

$$50 \cdot \frac{2 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1000 \text{ mg}} = 0.1 \text{ ml patró de 1000 ppm}$$

- QC03 (5 ppm): 0.25 ml patró de 1000 ppm
- QC04 (20 ppm): 1 ml patró de 1000 ppm

Una vegada obtinguem els resultats, podem observar que el dopatge dona bé, ja que la concentració resultant és la suma de la concentració de la mostra i el QC corresponent.

Mostra	Concentració (ppm)
5401	1.429
5401 + QC02	3.505
5401 + QC03	6.907
5401 + QC04	22.049

TAULA 11. RESULTATS DOPATGE MOSTRA 5401

Durem a terme una altra prova semblant per a comprovar si la manera de dopar és correcta.

Mostra	Concentració (ppm)
6025	11.908
6025+ QC02	16.244
6025 + QC03	17.186
6025 + QC04	31.402

TAULA 12. RESULTATS DOPATGE MOSTRA 6025

Els resultats que fan referència al dopatge de la mostra 6025 han estat els que esperàvem, podem comprovar que la suma de la concentració de la mostra sola amb els dopatges corresponents donen com a resultat la suma de les concentracions per separat, això ens demostra que el mètode segueix una linealitat.

5. Resultats

5.1. Mostres utilitzades per a validar el mètode

Per a validar el mètode s'han utilitzat solucions de controls de qualitat (QC's) de diferents concentracions preparats a partir d' un patró de 1000 ppm, així obtindrem diferents resultats en diferents dies i obtindrem una millor robustesa del mètode.

5.2. Linealitat

L'interval de treball instrumental del mètode establert està comprès entre 2 i 200 mg NO_3^-/l tenint en compte una dilució màxima de 1/10, fora d'aquest rang s'especificarà en els resultats si el resultat és inferior a 2.25 mg N/kg s.m.s. o bé si son superiors a 225 mg N/kg s.m.s. .

Els resultats que es proporcionen als informes d'assaig son expressats en mg N/kg s.m.s. (normalment sobre matèries seca) mitjançant la següent fórmula:

$$\text{NO}_3^- \left(\frac{\text{mg N}}{\text{kg}} \text{ s.m.s.} \right) = \text{NO}_3^- \left(\frac{\text{mg N}}{\text{l}} \right) \times \frac{V_{\text{extracció mostra}} (\text{ml}) 1000 \times 14}{1000 \times \text{massa mostra seca} (\text{g}) \times 62}$$

5.3. Robustesa

Podem definir la robustesa com la capacitat d'un mètode analític de no ser afectat pels petits canvis deliberats en els paràmetres operacionals [9]. El fet de realitzar un gran nombre de mesures ens ajudarà a tindre un mètode bastant robust.

5.4. Precisió

La precisió és el grau de concordança entre assaig independents obtinguts sota unes condicions estipulades, l'expressarem com la desviació estàndard (s) dels resultats:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Segons els tipus de condicions estipulades en que obtenim els resultat, podem diferenciar entre diferents tipus de precisió, parlarem de repetibilitat quan no variem res i les mesures es fan en interval de temps curts (mateix dia), les duu a terme el mateix analista i instrument, en canvi la reproduïbilitat es variaran algun dels diversos factors i sobretot la variació de resultats al llarg del temps.

Hem dut a terme l'anàlisi de patrons al llarg dels dies i de rèpliques de QC's en un mateix dia i també al llarg dels dies.

5.5. Repetibilitat

La repetibilitat ve associada a l'obtenció de resultats sense la variació dels diferents factors que poden afectar-los, és a dir, obtenció de resultats en un mateix dia, sense canviar l'analista, ni l'instrument. Ens hem basat en fer repeticions de mesures QC's en un mateix dia. El fet d'obtenir dades sota condicions de repetibilitat ens proporcionarà una precisió, per aquest motiu el que s'ha realitzat en aquest treball ha estat una recollida de dades (expressades en la taula 13) en un període de temps llarg per així acabar obtenint una millor precisió del mètode.

Dia	QC's (ppm)								
	2			5			20		
18/4/2019	2.885	2.995	3.154	5.371	5.544	5.561	19.510	22.712	21.370
18/4/2019	2.644	2.733	2.656	4.924	4.946	5.210	19.324	20.038	19.210
23/4/2019	2.572	2.257	2.766	5.581	4.983	5.212	20.267	19.818	20.699
23/4/2019	2.700	2.795	3.063	5.062	5.185	5.381	19.687	19.643	19.795
24/4/2019	2.213	2.165		5.544	5.208		19.911	19.809	
25/4/2019	1.505	1.639		4.700	5.160		16.655	17.396	
26/4/2019	2.197	2.000		5.509	5.000		19.657	20.000	
29/4/2019	2.334	2.497		5.493	5.264		19.327	19.794	
29/4/2019	2.182	2.343		5.329	5.252		20.192	19.032	
30/4/2019	2.376	2.263	2.556	5.536	5.387	5.375	19.419	20.224	19.436
7/5/2019	2.219	1.952	2.009	5.277	5.130	4.973	19.199	18.029	18.557
9/5/2019	2.354	2.238	2.545	5.024	5.009	5.247	19.144	20.421	17.471
10/5/2019	2.007	2.042	2.523	5.788	5.455	5.586	18.865	18.261	18.687
10/5/2019	2.438	2.026	2.052	5.185	5.478	5.377	17.456	19.000	19.588
13/5/2019	1.771	1.918	1.940	5.115	4.891	4.951	18.518	17.738	17.986
15/5/2019	1.849	1.756	2.184	5.189	4.771	5.174	18.321	18.641	18.483
16/5/2019	1.897	1.830	2.054	5.231	5.093	5.209	19.050	19.888	19.469
16/5/2019	2.197	2.285	2.310	6.187	5.930	6.212	20.053	19.986	19.654
17/5/2019	2.164	2.151	2.611	6.133	6.186	5.996	20.659	20.216	19.678
20/5/2019	2.406	2.168	2.994	6.329	6.066	5.868	18.607	18.693	18.434
22/5/2019	2.241	2.055	2.295	4.708	4.851	4.652	19.688	18.285	19.303

TAULA 13. DADES REPETIBILITAT DELS QC'S

5.6. Reproduïbilitat

Quan parlem de reproduïbilitat en aquest treball, ens referim a que haurem realitzar una sèrie de mesures sense canviar d'analista ni d'instrument però si canviant de dia, això ens ha proporcionat una recollida de dades en les que hem pogut veure els diferents canvis de precisió.

En la següent taula podem observar les diferents resultats obtinguts durant el treball.

		Patrons (ppm)					
		0.5	2	5	10	15	20
Abs	18/4/2019	0.0361	0.0906	0.2045	0.428	0.6333	0.8095
	18/4/2019	0.0280	0.0820	0.1947	0.3791	0.5556	0.7085
	23/4/2019	0.0427	0.0916	0.2497	0.4447	0.6612	0.8035
	23/4/2019	0.0319	0.0905	0.2196	0.4506	0.6220	0.7753

Abs	24/4/2019	0.0301	0.0937	0.2214	0.4506	0.6492	0.8185
	25/4/2019	0.0592	0.1213	0.2443	0.4542	0.6430	0.7829
	26/4/2019	0.0332	0.0940	0.2161	0.4014	0.5895	0.7214
	29/4/2019	0.0426	0.0958	0.2163	0.4038	0.6202	0.7596
	30/4/2019	0.0347	0.0925	0.2088	0.4068	0.5629	0.7206
	7/5/2019	0.0266	0.0891	0.2295	0.4573	0.6391	0.8438
	9/5/2019	0.0316	0.0976	0.2201	0.4554	0.6041	0.8229
	10/5/2019	0.0309	0.0980	0.2139	0.4126	0.5922	0.7610
	10/5/2019	0.0331	0.0957	0.2187	0.4358	0.5709	0.7713
	13/5/2019	0.0324	0.0912	0.2243	0.4196	0.6128	0.8052
	15/5/2019	0.0396	0.0887	0.2162	0.4307	0.6327	0.7654
	16/5/2019	0.0324	0.1018	0.2079	0.4115	0.5849	0.7524
	16/5/2019	0.0364	0.0886	0.2080	0.4274	0.5833	0.7159
	17/5/2019	0.0406	0.0970	0.2012	0.3673	0.5248	0.6191
	20/5/2019	0.0294	0.0856	0.1905	0.3539	0.5045	0.6635
	22/5/2019	0.0217	0.0723	0.1896	0.4107	0.6447	0.8865

TAULA 14. DADES REPRODUÏBILITAT DELS PATRONS

5.7. Límit de detecció i límit de quantificació

El límit de detecció és la concentració a partir qual som capaços de detectar el component en qüestió, i aquest valor es pot calcular de dues maneres diferents en funció de si al mètode utilitzem un blanc a la recta de calibració o un patró de baixa concentració.

Les fórmules son les següents:

En cas de blanc: $LD = 5 \cdot \text{desviació estàndard del blanc}$

En el nostre cas d'utilització d'un patró de baixa concentració (que és el nostre cas):

$$LD = \overline{X}_{\text{patró petit}} + 3 \cdot \text{desviació estàndard del patró petit}$$

$$LD = 0.52709 + 3 \cdot 0.19049 = 1.09857$$

El límit de detecció teòric es pot associar a aquella concentració que porta associada un 100% d'incertesa, en el nostre cas $LD = 0.217$.

El límit de quantificació inferior es aquella concentració a partir de la qual podem proporcionar resultats amb una incertesa associada, en el nostre cas es tractarà de 2 ppm.

El límit de quantificació superior es aquella concentració a partir de la qual ja no podem proporcionar resultats amb una incertesa associada coneguda, a una concentració més elevada de 200 ppm ja no donarem resultats amb fiabilitat, ho expressarem com a resultats superiors a 200 ppm.

5.8. Recuperació i recta mitjana

El percentatge de recuperació és la relació entre la concentració de patró o de QC's que nosaltres afegim amb la concentració real afegida.

$$R(\%) = \frac{C_{\text{real}}}{C_{\text{teòrica}}} \times 100$$

Es van calcular les recuperacions dels patrons de diferents concentracions que es van ficar a l'Smartchem ja que teníem les concentracions teòriques.

Patró (ppm)	Absorbància	x experimental (ppm)	Recuperació %
0.5	0.03445	0.52709	102.41930
2	0.09309	1.97898	98.94917
5	0.21517	5.01428	100.28566
10	0.41694	10.05670	100.56704
15	0.60198	14.62870	97.52479
20	0.76813	18.72444	93.62221
Pendent	0.03800		
o.o.	0.02245		

TAULA 15. DADES MITJANES

Una vegada hem tingut totes les dades recollies en l'Excel, s'ha cregut convenient afegir un apartat a la fulla de càlcul on poguéssim veure quin coeficient de correlació mitjà teníem i generalment quina mitjana tant d'absorbància com de concentració real i recuperació hem obtingut.

En la figura 7 podem veure quina ha estat la recta mitjana obtinguda una vegada reunides totes les dades.

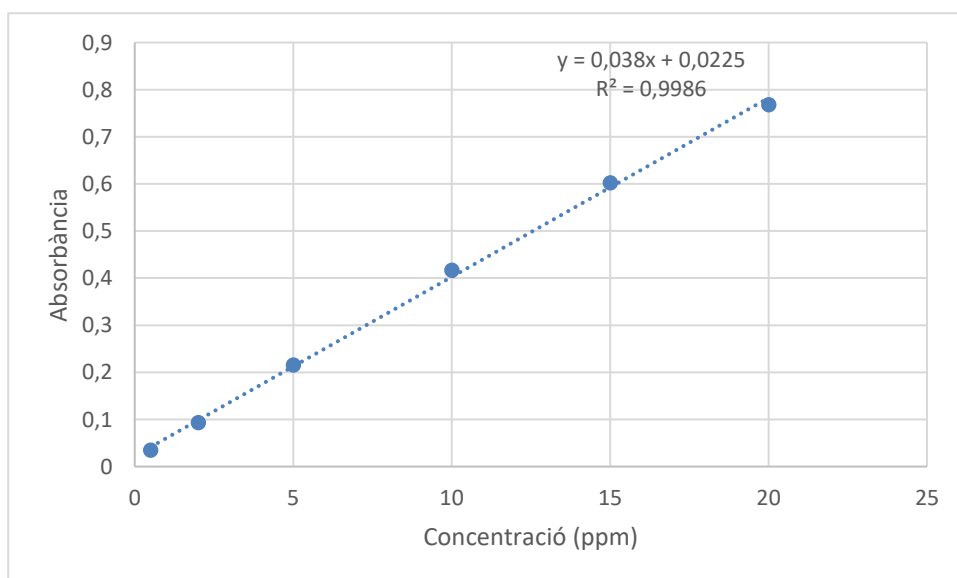


FIGURA 8. RECTA MITJANA

5.9. ANOVA

Quan volem avaluar la variabilitat deguda a la presa de mostra i als tractament previs en un procediment analític determinat durement a terme una estimació de components de la variància.

En el nostre cas les petites possibles variabilitats seran degudes a la preparació de la solució mare de 100 ppm i la preparació dels diferents QC's tot i que totes les vegades s'intenten enrasar els matrassos de la manera més acurada possible sempre hi haurà una petita variació, aquesta variació també es pot associar a l'instrument, ja que es l'encarregat de preparar la recta patró.

Així doncs es durà a terme l'ANOVA del diferents patrons i dels QC's. Una vegada tinguem una certa mínima quantitat de dades recollides durant un cert temps procedirem a fer els càlculs corresponents.

- Patrons:

La finalitat del càlcul d'ANOVA en patrons serà veure quina és la desviació estàndard realitzada en un mateix patró diversos dies, és a dir veure la desviació estàndard de la reproduïbilitat.

	Patrons (ppm)					
	0.5	2	5	10	15	20
Desviació estàndard (ppm)	0.20098	0.23853	0.35826	0.73171	1.04414	1.66099
Variància (ppm)	0.04040	0.05689	0.12833	0.53540	1.09023	2.75888
Mitjana (ppm)	0.52684	1.97725	5.00397	10.06285	14.53247	18.70600

TAULA 16. ANOVA DELS PATRONS

A la taula 6 podem observar com la desviació estàndard es molt més petita en concentracions baixes en valor absolut (major en %), com més augmentem la concentració la desviació ens va creixen de manera progressiva.

També podem veure com la mitjana de les concentracions de 0.5, 2, 5 i 10 ppm son molt més properes a les teòriques que no pas les de 15 i 20 ppm degut a pèrdua de linealitat a concentracions altes. Per aquest fet, es va limitar la concentració superior de la recta a 20 ppm.

- QC's

En canvi en QC's calcularem la desviació estàndard tant en un mateix dia com al llarg dels dies, per tant mirarem la desviació estàndard de reproduïbilitat i repetibilitat, així observarem les petites variacions que farem al dia a dia, ja que en una mateixa tanda es realitzaran com a mínim 3 QC's d'una mateixa concentració i també quina variació obtenim al llarg del temps.

	QC's (ppm)					
	2		5		20	
	Std	Mitjana (ppm)	Std	Mitjana (ppm)	Std	Mitjana (ppm)
18/4/2019	0.20408	2.84450	0.28198	5.25933	1.39814	20.36067
23/4/2019	0.26736	2.69216	0.21793	5.23400	0.41450	19.98483
24/4/2019	0.03394	2.18900	0.23758	5.37600	0.07213	19.86000
25/4/2019	0.09475	1.57200	0.32527	4.93000	0.52397	17.02550
26/4/2019	0.13930	2.09850	0.25992	5.25450	0.24254	19.82850
29/4/2019	0.12865	2.33900	0.11095	5.33450	0.51137	19.58625
30/4/2019	0.14777	2.39833	0.08969	5.43267	0.45994	19.69300
7/5/2019	0.14062	2.06000	0.15203	2.12667	0.58593	18.59500
9/5/2019	0.15502	2.37900	0.13329	2.09333	1.47942	19.01200
10/5/2019	0.23378	2.18133	0.20216	5.47817	0.72478	18.64283
13/5/2019	0.09188	1.87633	0.11595	4.98567	0.39852	18.08067
15/5/2019	0.22511	1.92967	0.23712	5.04467	0.16000	18.48167
16/5/2019	0.20191	2.09550	0.52205	5.64367	0.37896	19.68333
17/5/2019	0.26190	2.30867	0.09805	6.10500	0.49127	20.18433
20/5/2019	0.42518	2.52267	0.23126	6.08767	0.13191	18.57800
21/5/2019	0.12591	2.19700	0.10262	4.73700	0.72491	19.09200
Std repro.	0.09212	0.31232	0.11737	0.37728	0.39825	0.89368
Mitjana (ppm)	0.17982	2.23023	0.21362	5.32018	0.54364	19.16804

TAULA 17. ANOVA QC's

En la taula 7 podem observar les petites variacions que presenta la desviació estàndard, aquestes variacions poden ser causa de l'hora de la preparació dels diferents QC's manualment. Arribem a calcular la mitjana de les desviacions estàndard de reproduïbilitat que més tard utilitzarem en el càlcul d'incertesa.

La mitjana global ens indica que els valors reals no estan tant lluny dels experimentals per tant alhora de donar els resultats finals podem dir que la contribució a la incertesa de correcció serà més petita.

5.10. U del mètode

Finalment procedirem a fer el càlcul de la incertesa del mètode, ja sabem quina és la importància que cau sobre el càlcul final de la incertesa, per lo tant la intentarem aproximar més a la realitat possible. [10]

Haurem de tindre en compte totes les variables possibles que contribueixin a la nostra incertesa, començarem a realitzar els càlculs per la incertesa dels nostres patrons:

-U patrons:

Mitjançant la llei de la propagació de la nostra incertesa procedirem a realitzar el càlcul de U dels patrons:

$$U_{C_{pat-final}} = \sqrt{(U_{v_{pat-ini}})^2 \cdot \left(\frac{C_{pat-ini}}{V_{final}}\right)^2 + (U_{v_{final}})^2 \cdot \left(\frac{V_{pat-ini} \cdot C_{pat-ini}}{V_{final}^2}\right)^2 + (U_{C_{pat-ini}})^2 \cdot \left(\frac{V_{pat-ini}}{V_{final}}\right)^2}$$

En al imatge anterior podem observar la fórmula general utilitzada per a calcular la incertesa en patrons, en aquest treball s'ha dut a terme una aproximada de la llei de propagació de la incertesa i ens ha quedat una fórmula tal com la següent:

$$U_{patró} = \sqrt{\left(\frac{V_o * Tolerància}{\sqrt{3}}\right)^2 * \left(\frac{C_o}{V_f}\right)^2 + (5\% * V_f)^2 * \left(\frac{V_o * C_o}{V_f^2}\right)^2 + \left(\frac{U}{\sqrt{3}} * \frac{C_o}{V_f}\right)^2 * \left(\frac{V_o}{V_f}\right)^2}$$

V_o = volum inicial

V_f = volum final

$\mu = U/2$

Dades		
Solució patró		1000 ppm
U solució patró		0.2 %
Pipeta	Volum	2.5 ml
	Tolerància	1
Matràs	Volum	25 ml
	Tolerància	1

TAULA 18. DADES PER AL CàLCUL D'INCERTESA DE PATRONS

Tenint en compte que la fórmula s'ha d'aplicar tantes vegades com dilucions haguem fet, només l'aplicarem una vegada ja que negligirem la incertesa que ens pugui donar l'instrument alhora de fer els patrons pel fet que no podem calibrar/ verificar els volum que es defineixen al software del mètode.

Per tant, una vegada tenim les dades representades en la taula x i la fórmula, ja podem fer els càlculs corresponents.

$$U_{\text{patró}} = \sqrt{\left(\frac{2.5 * 0.002}{\sqrt{3}}\right)^2 * \left(\frac{1000}{25}\right)^2 + (5\% * 25)^2 * \left(\frac{2.5 * 1000}{25^2}\right)^2 + \left(\frac{\frac{U}{2} * 1000}{\sqrt{3}}\right)^2 * \left(\frac{2.5}{25}\right)^2} = 5.00167$$

$$U \% = 5.00\%$$

El resultat per a totes les concentracions és idèntic en valor absolut ja que partim d'una mateixa dilució que anomenem solució mare de 100 ppm.

Degut a que cada patró té una concentració diferent obtindrem μ diferents.

Patrons (ppm)	μ patró
0.5	0.02500
2	0.10000
5	0.25008
10	0.50016
15	0.75025
20	1.00033

TAULA 19. INCERTESA DELS PATRONS

- U QC's:

La fórmula aplicable per al càlcul dels QC's és la mateixa que la dels patrons, l'únic que haurem de tindre en compte que les dades canvien i son les que tenim a continuació:

Dilució 1		QC02	QC03	QC04
Pipeta	Volum (ml)	0.05	0.125	0.5
	Tolerància (%)	1	1	1
Matràs	Volum (ml)	25	25	25
	Tolerància (%)	1	1	1
Concentració (ppm)		2	5	20

TAULA 20. DADES QC's

$$U_{\text{patró}} = \sqrt{\left(\frac{0.05 * 0.002}{\sqrt{3}}\right)^2 * \left(\frac{1000}{25}\right)^2 + (5\% * 25)^2 * \left(\frac{0.05 * 1000}{25^2}\right)^2 + \left(\frac{\frac{U}{2} * 1000}{\sqrt{3}}\right)^2 * \left(\frac{0.05}{25}\right)^2} = 0.1000$$

	QC02	QC03	QC04
U (ppm)	0.1000	0.25008	1.0033
U %	5.00%	5.00%	5.00%

TAULA 21. RESULTATS INCERTESA QC'S

Una vegada tenim calculat la U de patrons i dels QC's mirem quins factors contribuïran en la incertesa del mètode:

- Incertesa de resolució
- Incertesa del valor mig
- Incertesa de reproduïbilitat
- Incertesa de correcció

Veurem pas a pas en que consisteixen i com es calculen cada una de les incerteses contribuents per separa

- Incertesa de resolució:

A la incertesa total li sumarem la incertesa de la resolució de l'instrument, que la calcularem de la següent manera:

$$\mu_{\text{resolució}} = \frac{\text{resolució (U.A.)}}{\sqrt{3}} = \frac{0.001}{\sqrt{3}} = 0.00058$$

Aquest càlcul serà igual per a tots els patrons i QC's.

- Incertesa del valor mig:

A la incertesa total hi sumarem la incertesa de la reproduïbilitat del recull de totes les dades, per tant per cada patró i QC li dividirem la mitjana pel número total de dades recollides durant la validació:

$$\mu_{\text{valor mig}} = \frac{\text{valor mitja de la reproductibilitat}}{\sqrt{g \cdot ll.}}$$

		μ valor mig
Patrons (ppm)	0.5	0.04385
	2	0.05205
	5	0.07817
	10	0.15967
	15	0.22785
	20	0.36245
QC's (ppm)	2	0.02361
	5	0.02805
	20	0.01713

TAULA 22. INCERTESA VALOR MIG

- Incertesa de la reproduïbilitat:

Aquesta incertesa es la deguda a la variació de resultats al llarg dels dies.

		μ reproduïbilitat
Patrons (ppm)	0.5	0.11604
	2	0.13771
	5	0.20682
	10	0.42245
	15	0.60283
	20	0.95897
QC's (ppm)	2	0.18031
	5	0.21782
	20	0.51596

TAULA 23. INCERTESA REPRODUÏBILITAT

- Incertesa de la correcció:

S'ha de tindre en compte la correcció entre la concentració real i la teòrica.

		μ correcció
Patrons (ppm)	0.5	0.01549
	2	0.01312
	5	0.00229
	10	0.03628
	15	0.26992
	20	0.74708
QC's (ppm)	2	0.13292
	5	0.18485
	20	0.48033

TAULA 24. INCERTESA CORRECCIÓ

Una vegada tenim calculades totes les incerteses per parts procedirem a calcular la suma de totes aquestes contribucions d'incerteses. El càlcul es realitzarà fent una suma quadràtica de totes les incerteses.

$$\mu = \sqrt{\mu_{\text{patr}}^2 + \mu_{\text{resolució}}^2 + \mu_{\text{valor mig}}^2 + \mu_{\text{reproduïbilitat}}^2 + \mu_{\text{correcció}}^2}$$

Per últim, considerant que els graus de llibertats son infinits tindrem que $U = \mu \cdot k$, on $k = 2$.

		μ	U	U (%)
Patrons (ppm)	0.5	0.12749	0.25499	51
	2	0.01312	0.35695	18
	5	0.33382	0.66764	13
	10	0.67486	1.34973	13
	15	1.02521	2.05042	14

	20	1.61549	3.23098	16
QC's (ppm)	2	0.24646	0.49293	25
	5	0.38071	0.76143	15
	20	1.22584	2.45169	12

TAULA 25. INCERTESA TOTAL

Els resultats obtinguts sobre les incerteses son coherents, no tenim ni uns valors ni molt alts ni tampoc una incertesa que després no poguéssim treballar en ella, podem observar com obtenim un U% més gran en concentracions més petites, això es degut a la sensibilitat que inclou prepara un patró de més baixa concentració que no pas un de més alta concentració, la disminució del % ens fa entendre que l'error de preparació de patrons de concentracions més altes serà més petit. Dins dels límits establerts prèviament els resultats obtinguts son coherents

En els QC's tenim una U% més gran que ens els patrons corresponents, tot i que en el de 20 ppm ens passa al revés, el resultat ens diu que els resultats de QC's son més reals que els de la recta de calibratge.

Per a facilitar el càlcul de la incertesa per a cada mostra que ens arribi, farem una estimació lineal de funció quadràtica de 2n grau entre la variable x que seran els patrons i la y on estarà representada per la U.

a	b	c
0.00190	0.09335	0.21629

TAULA 26. ESTIMACIÓ LINEAL

$$y = 0.0019x^2 + 0.09335x + 0.21629$$

Per tant per una concentració x obtindrem la seva incertesa y.

6. Conclusions

La optimització del mètode ha estat possible, tant econòmicament, tècnicament com productivament.

He pogut experimentar com es duu a terme un procés de validació en un laboratori mediambiental, això m'ha permès tindre una visió més àmplia i més realista a l'hora de realitzar càlculs d'incerteses.

El mètode basat en la determinació de nitrats en sòls ha donat bons resultats en el procés de validació i ens ha mostrat també tenir una bona repetibilitat i reproduïbilitat, més endavant per obtenir una acreditació s'hauria de procedir a una auditoria per obtindre el certificat.

The optimization of the method has been possible in terms of economic, technical and productive factors.

I have been able to experience how a validation process is carried out in an environmental laboratory, which has allowed me to get a broader and more realistic view when calculating uncertainties.

The method based on the determination of soil nitrates has given good results in the validation process and has also shown good repeatability and reproducibility. The next phase for obtaining an accreditation is to proceed to an audit to obtain the certificate.

Bibliografia

- [1] Pacheco Ávila, J., & Cabrera Sansores, A. (2003). Fuentes principales de nitrógeno de nitratos en aguas subterráneas. *Ingeniería Revista Académica*, 7(2), 47–54.
- [2] McMurry, J. *Química Orgánica*, Quinta edición, Thomson editores; México 2001
- [3] FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD 117440-N-(1-Naphthyl)ethylenediamine dihydrochloride, ACS SECCIÓN 1: IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA Y DE LA SOCIEDAD O LA EMPRESA,
- [4] Fichas Internacionales de Seguridad Química ACIDO ORTOFOSFORICO
- [5] Fichas Internacionales de Seguridad Química SULFATO DE COBRE (II) (PENTAHIDRATADO)
- [6] Fichas de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31 SULFANILAMIDA
- [7] Fichas Internacionales de Seguridad Química HIDRÓXIDO DE SODIO
- [8] Winkler, Ficha de Seguridad Química HIDRAZINA SULFATO
- [9] FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD 117440-N-(1-Naphthyl)ethylenediamine dihydrochloride, ACS SECCIÓN 1: IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA Y DE LA SOCIEDAD O LA EMPRESA. (n.d.).
- [10] Harris, D. C., Alegret, S., Bosch, E., & Barrachina, C. (2006). *Anàlisi química quantitativa*. Reverté.
- [11] Maroto, A., Boqué, R., Riu, J., & Rius, F. X. *ESTRATÈGIES PER AL CàLCUL DE LA INCERTESA*. UNE-EN ISO 17025, diciembre 2017

Codi PNT:	PNT-SO-FQ012	Data d'aprovació PNT:	30 / 04 / 2019
Títol PNT:	Determinació de Nitrats (N nítric) en sòls per espectrometria.		

Interval de treball i camp d'aplicació:

L'interval de treball instrumental del mètode està comprès entre 2,0 i 200 mg NO₃/l tenint en compte una dilució màxima 1/10.

Conseqüentment, per aquest rang de valors i per una massa de 10 grams portats a un volum de 50 ml, els resultats poden variar de 2,25 a 225 mg N/kg N/kg s.m.s. o s.m.h. (segons es treballi amb massa de mostra seca o humida)

El mètode aplica exclusivament a sòls.

Modificacions respecte l'edició anterior:

Aquest és un procediment nou.

És necessària la requalificació del personal?	☒ SI	☐ NO
---	--	-----------------------------

Elaborat per:	Revisat per:	Aprobat per:
LLME	CCP	VRC
Data: 23 / 10 / 2018	Data: 30 / 10 / 2018	Data: 31 / 10 / 2018

	Procediment Normalitzat de Treball	PG 13 Annex 01
		Rev.00
		Página 30 de 40

Codi PNT:	PNT-SO-FQ012	Data d'aprovació PNT:	30 / 04 / 2019
Títol PNT:	Determinació de Nitrats (N nítric) en sòls per espectrometria.		

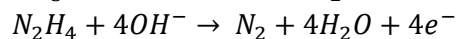
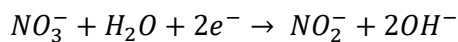
Documents de referència:

- Standard Methods 4500 – NO₃ H (edicions 18, 19 i 20).
- Application Note NO₃H / SC de Alliance Instruments, Nitrates Hidrazina (0 – 20 mg/l N-NO₃).
- Nota tècnica de Gomensoro “Nitrato Hyd” de 0,4 a 10 mg/l, Setembre 2014.

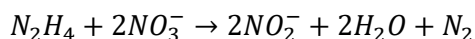
Definicions:

Fonament del mètode:

Reducció de nitrat a nitrit mitjançant la utilització del sulfat d'hidrazina com agent reductor (semireaccions redox en medi bàsic):



Reacció global (en que el Cu actua com a catalitzador):



A posteriori es determina el nitrit per espectrofotometria a 550 nm, longitud d'ona que és absorbida pel component “azo” que es forma per diazotització amb sulfanilamida i aparellament amb N-(1-naftil)-etilendiamina.

Equips, Reactius, Patrons i Materials de Referència:

- Equip d'anàlisi Smartchem. Codi SM144.
- Agitador vaivé. Codi AM017.
- Thermomix. Codis TX154 (planta -2) i TX193 (planta 3).
- Filtres 0,22 µm de Nylon. Codi MB002.
- Balança analítica. Codi BA127.
- Generador d'aigua ultrapura tipus I (milliQ). Codi MQ126.
- Aigua MilliQ. Codi RB053.
- Matraus aforats de 25 ml. Codi M0025.
- Micropipetes de 100 a 1000 ul. Codis MP147, MP148 i MP168.
- Micropipeta de 10 ul volum fix. Codi MP053.
- Xeringues eVOL. Codis MP211 i MP212.
- NaOH 40%. Codi RB005.
- Reactiu NaOH 0,025M. En un matrau de 100 ml s'addicionen 0,188 ml de NaOH 40% i s'enrasa amb aigua mq.
*La seva preparació s'anota a l'annex 01 “Control caducitats”. **Caducitat quinzenal** i refrigerat en nevera a 3±2°C.*
- Sulfat d'Hidrazina (N₂H₆SO₄). Codi RS107.
- CuSO₄·5H₂O. Codi RS105.

Codi PNT:	PNT-SO-FQ012	Data d'aprovació PNT:	30 / 04 / 2019
Títol PNT:	Determinació de Nitrats (N nítric) en sòls per espectrometria.		

- **Reactiu HYDR:**
 - En un matrau de 100 ml es pesen:
 - 0,090 g sulfat d'hidrazina.
 - 0,0047g CuSO₄·5H₂O.
 - S'enrasa amb aigua mq.

*La seva preparació s'anota a l'annex 01 "Control caducitats". **Caducitat quinzenal** i refrigerat en nevera a 3±2°C.*
- Sulfanilamida. Codi RS106.
- H₃PO₄ 65%. Codi RA002.
- N-1-Naphtyl etilendiamine dihydrochloride. Codi RS108.
- **Reactiu RNO2:**
 - En un matrau de 100 ml es pesen:
 - 1g Sulfanilamida.
 - 20 ml H₃PO₄ 65%.
 - 0,080g N-1-Naphtyl etilendiamine dihydrochloride.
 - S'enrasa amb aigua mq i 0,2 ml Rinse solution.

*La seva preparació s'anota a l'annex 01 "Control caducitats". **Caducitat quinzenal** i refrigerat en nevera a 3±2°C.*
- **Solució patró NO₃⁻ de 1000 mg/l** . Codi RP007. D'aquest patró n'hi haurà dues unitats, per CAL i QC.
- **Solució patró NO₃⁻ de 100 mg/l (CAL):** En un matràs de 25 ml s'introdueixen 2,5 ml de solució de 1000 ppm i s'enrasa amb aigua mq. *Aquesta solució és el "target" per realitzar la recta de calibració.*
*La seva preparació s'anota a l'annex 01 "Control caducitats". **Caducitat quinzenal** i refrigerat en nevera a 3±2°C.*
- **QC02** (2,0 mg/l): En un matràs de 25 ml s'introdueix 0,05 ml (50 ul) de solució de 1000 ppm (QC) i s'enrasa amb aigua mq.
*La seva preparació s'anota a l'annex 01 "Control caducitats". **Caducitat quinzenal** i refrigerat en nevera a 3±2°C.*
- **QC03** (5,0 mg/l): En un matràs de 25 ml s'introdueixen 0,125 ml de solució de 1000 ppm (QC) i s'enrasa amb aigua mq.
*La seva preparació s'anota a l'annex 01 "Control caducitats". **Caducitat quinzenal** i refrigerat en nevera a 3±2°C.*
- **QC04** (20 mg/l): En un matràs de 25 ml s'introdueixen 0,5 ml de solució de 1000 ppm (QC) i s'enrasa amb aigua mq.
*La seva preparació s'anota a l'annex 01 "Control caducitats". **Caducitat quinzenal** i refrigerat en nevera a 3±2°C.*
- Materials de referència certificats (MRC's o QC08): S'utilitzarà qualsevol dels especificats a l'inventari d'equips i reactius, annex 01 del PG 12, i amb fitxa d'historial. La freqüència s'especifica a l'apartat "Control de Qualitat i criteris d'acceptació" del present PNT.

Codi PNT:	PNT-SO-FQ012	Data d'aprovació PNT:	30 / 04 / 2019
Títol PNT:	Determinació de Nitrats (N nítric) en sòls per espectrometria.		

Controls previs a l'inici de l'anàlisi i mesures de seguretat :

La determinació de nitrats no requereix d'unes condicions de neteja superiors a les habituals per un UV-VIS però de totes maneres es procedeix a realitzar la màxima neteja possible de l'equip com la resta de paràmetres colorimètrics. Es procedeix segons:

- S'obre el software de l'Smartchem.
- Es clica la icona Diagnostics (part inferior dreta de la pantalla), pestanya "Miscellaneous" i a la finestra que emergeix es clica Reset i cal observar que totes les finestres viren a color verd. Si no apareix cap senyal vermell és indicatiu que l'equip es troba en correcte estat.
- Es procedeix a la realització de dues neteges de cubetes amb la solució HCl 0,2N, substituint el canal d'aspiració de "Cleaning solution" pel "HCl 0,2N". S'ha d'activar el programa "WASH CUVETTES" dues vegades.
- Es procedeix a la realització de dues neteges de cubetes amb aigua MilliQ, substituint el canal d'aspiració de "Cleaning solution" pel "H₂O MilliQ". S'ha d'activar el programa "WASH CUVETTES" dues vegades.
- Seguidament es clica la icona "Start WBL" (amb el 1r tub al flascó PROBE RINSE), el qual deixa registre dels valors del sistema un cop net i dona conformitat al sistema per tal de poder començar a treballar amb ell.

Nota: el procediment de neteja i verificació especificat, només és obligatori realitzar-lo una vegada al dia (a la primera colorimetria que es realitzi), excepte si prèviament a l'anàlisi a realitzar s'ha fet l'anàlisi de P Olsen. En tal cas, cal repetir els dos punts inicials d'aquest apartat.

- Es clica la icona Diagnostics (part inferior de la dreta de la pantalla).
- Pestanya "Miscellaneous" cliquem Reset i cal observar que totes les finestres viren a color verd. Si no apareix cap senyal en vermell és que tot està correcte.
- És important que tot el material a utilitzar al departament d'instrumentació es netegi amb la solució extractant descarboxilada, no amb aigua Milli Q.

Preparació prèvia de mostres:

Les condicions i temps de conservació s'especifiquen a la IT-MO-001 "Gestió de mostres".

Departament agronòmic

- Les mostres prèviament s'han d'assecar a l'aire, s'han de passar pel tamís de 2 mm i una porció es moltura a la Thermomix.
- En cas de sol·licitud de resultats sobre mostra fresca, no cal realitzar cap procediment previ.

Procediment d'assaig:

Departament agronòmic

	Procediment Normalitzat de Treball	PG 13 Annex 01
		Rev.00
		Página 33 de 40

Codi PNT:	PNT-SO-FQ012	Data d'aprovació PNT:	30 / 04 / 2019
Títol PNT:	Determinació de Nitrats (N nítric) en sòls per espectrometria.		

- Abans de procedir a l'inici de l'anàlisi de mostres es procedeix a la creació d'un nou Batch per tal de disposar del llistat actualitzat de mostres que s'han d'analitzar en cada sèrie (via web).
- En un envàs de 100 ml es pesen 10 grams de mostra molturada i el seu pes exacte s'anota a la FC-011 "Fulla de càlcul sòls, fangs, fulles i fruita". *(vigilar si s'omple la cel·la de mostra seca o humida).*
Nota: Cal tenir en compte si el client demana el resultat s.m.s (sobre mostra seca) o s.m.h. (sobre mostra humida), segons el que es sol·liciti s'utilitza un tipus d'alíquota o altra.
- S'afegeixen 50 ml d'aigua desionitzada, es tapa l'envàs i s'agita al vaivé durant 30 minuts. (dilució 1:5).
- Es deixa decantar l'extracte, s'agafa solució sobrenedant, es filtra amb filtre 0,22 µm i es disposa en tubs de plàstic que es tapen amb film.
- Per les mostres a les que se les hi realitza un dopatge per duplicat, a una mostra aleatòria i de la que ja s'han pesat uns 10 grams i portat a un envàs de 100 ml, se li afegeixen els següents ml de solució de NO₃⁻ de 1000 ppm.
 - QC02: 0,1 ml.
 - QC03: 0,250 ml.
 - QC04: 1,0 ml.

A continuació s'addicionen els 50 ml d'aigua mq i es procedeix al treball especificat anteriorment igual que la resta de mostres. *(a aquests QC's per dopatge no se li aplica correcció de volums a la mostra original).*

- Finalment es pugnen les mostres al Departament d'instrumentació.

Departament instrumentació

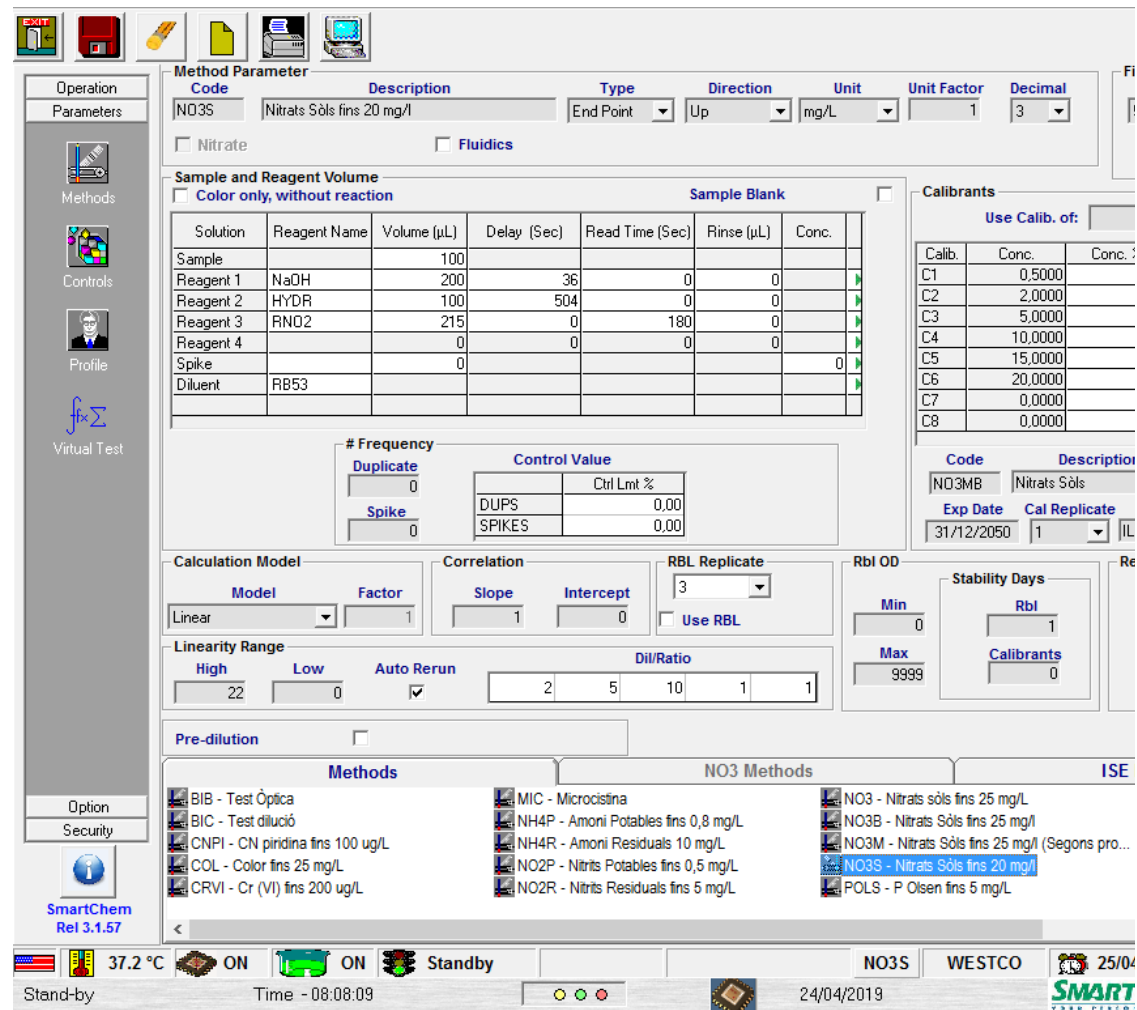
Un cop preparats els patrons de calibració, QC's, els reactius i les mostres ja separades en els vials corresponents, es procedirà a la creació d'un nou llistat que s'associarà al mètode "NO3S" ja creat.

- El mètode està configurat de la següent manera:
 - El rang de treball és de 0,5 a 20 mg/l.
 - Expressió de resultats amb 3 decimals.
 - Treball a una longitud d'ona de 550 nm.
 - Recta de treball preparada a partir patró 100 mg/l i que inclou la següent recta de calibració preparada automàticament per l'equip: 0,5; 2; 5; 10, 15 i 20 mg/l.
 - L'equip treballa de la següent manera **(imatge 1)**:
 - Agafa 100 ul de mostra i els afegeix a la cubeta de mescla.

Codi PNT:	PNT-SO-FQ012	Data d'aprovació PNT:	30 / 04 / 2019
Títol PNT:	Determinació de Nitrats (N nítric) en sòls per espectrometria.		

- S'afegeixen 200 ul de reactiu NaOH i es deixa en repòs la mescla 36 segons.
- S'afegeixen 100 ul de reactiu HYDR i es deixa en repòs la mescla 504 segons.
- S'afegeixen 215 ul de reactiu RNO2 (colorant) i es procedeix a fer la lectura al cap de 180 segons.
- Dels valors dels patrons de calibració es realitza una recta de calibració lineal.

El valor màxim de lectura permès és 22 mg/l i per valors superiors l'equip realitza automàticament una dilució per tal que el valor instrumental obtingut quedi dins la recta de calibració. Concretament la primera dilució permesa serà 1/2, si n'és necessària una altra realitzarà la 1/5 i finalment i com a màxim una 1/10.



Method Parameter

Code	Description	Type	Direction	Unit	Unit Factor	Decimal
NO3S	Nitrats Sòls fins 20 mg/l	End Point	Up	mg/L	1	3

☐ Nitrate ☐ Fluidics

Sample and Reagent Volume

☐ Color only, without reaction ☐ Sample Blank

Solution	Reagent Name	Volume (µL)	Delay (Sec)	Read Time (Sec)	Rinse (µL)	Conc.
Sample		100				
Reagent 1	NaOH	200	36	0	0	
Reagent 2	HYDR	100	504	0	0	
Reagent 3	RNO2	215	0	180	0	
Reagent 4		0	0	0	0	
Spike		0				0
Diluent	RB53					

Calibrants

Use Calib. of:

Calib.	Conc.	Conc.
C1	0.5000	
C2	2.0000	
C3	5.0000	
C4	10.0000	
C5	15.0000	
C6	20.0000	
C7	0.0000	
C8	0.0000	

Calculation Model

Model: Linear Factor: 1

Correlation: Slope: 1 Intercept: 0

RBL Replicate: 3 ☐ Use RBL

Linearity Range: High: 22 Low: 0 Auto Rerun: ☒ Dil/Ratio: 2 5 10 1 1

Pre-dilution: ☐

Methods

Methods	NO3 Methods	ISE
BIB - Test Òptica	MIC - Microcistina	NO3 - Nitrats sòls fins 25 mg/L
BIC - Test dilució	NH4P - Amoni Potables fins 0,8 mg/L	NO3B - Nitrats Sòls fins 25 mg/l
CNPI - CN piridina fins 100 ug/L	NH4R - Amoni Residuals 10 mg/L	NO3M - Nitrats Sòls fins 25 mg/l (Segons pro...
COL - Color fins 25 mg/L	NO2P - Nitrts Potables fins 0,5 mg/L	NO3S - Nitrats Sòls fins 20 mg/l
CRVI - Cr (VI) fins 200 ug/L	NO2R - Nitrts Residuals fins 5 mg/L	POLS - P Olsen fins 5 mg/L

SmartChem Rel 3.1.57

Stand-by 37.2 °C ON ON Standby NO3S WESTCO 25/04

Time - 08:08:09 24/04/2019 SMART

Imatge 01: "Mètode NO3S".

Codi PNT:	PNT-SO-FQ012	Data d'aprovació PNT:	30 / 04 / 2019
Títol PNT:	Determinació de Nitrats (N nítric) en sòls per espectrometria.		

- Abans de procedir a l'inici de l'anàlisi de patrons, mostres i QC's es procedeix a la revisió del llistat de mostres proporcionat pel Departament agronòmic per tal de revisar les mostres a analitzar. Es procedeix segons:
 - Es clica "Sample Entry", es selecciona el mètode de "**NO3S**" de la pestanya "Methods" i s'indica el número total de mostres que es volen analitzar, incloent els QC's inicials i finals del mètode, i s'especifiquen les referències de les mostres a analitzar.
 - El Plan cal definir-lo de tal manera que després de realitzar-se la calibració definida al mètode, s'analitzen els QC01, QC02, QC03 i QC04 inicials de cada mètode, a continuació les mostres i al final de la sèrie es repetirà l'anàlisi dels QC01, QC02, QC03 i QC04.
 - Finalitzada la introducció de dades guardem el "Plan" segons:

XXXXYYZZ_NO3S on:

XXXX: quatre dígitos numèrics indicatius de l'any vigent.

YY: dos dígitos numèrics indicatius del mes vigent.

ZZ: dos dígitos numèrics indicatius del dia vigent.
- Un cop creat el llistat i seqüència d'anàlisi seleccionem la finestra "System Monitor" i apareix a la pantalla la representació de l'autosampler amb les posicions on s'han de posicionar les mostres i els reactius. També es pot observar mitjançant l'opció "List".
- Finalment s'activa l'opció "Play" i no es desactiva l'opció "calibració" que apareix a una finestra emergent. En aquest moment és quan l'equip inicia l'anàlisi de NO3 en sòls.
- Com que el mètode es calibra per ús, es procedeix a la seva calibració segons el mètode descrit anteriorment.
- A continuació es procedeix a la lectura dels QC's per ús i que corresponen al QC01 (blanc analític), QC02, QC03 i QC04 descrits anteriorment i seguidament es procedeix a la lectura de totes les mostres.
- Dins lectura de les mostres també es realitza el dopatge d'una mostra amb un QC02, QC03 o QC04 per duplicat mitjançant la solució extractora dopada que s'hagi preparat a cada sèrie de mostres.
- Finalment es torna a realitzar la lectura dels QC01, QC02, QC03 i QC04.
- Un cop finalitzat l'anàlisi, els valors de pendent i ordenada de la recta de calibració i els QC's inicials i finals s'anoten a *l'annex 02 del present PNT, FC-044 "Control qualitat mètodes amb recta instrumental+QC's+QC's dopatge"*. La pròpia fulla de càlcul verificarà

Codi PNT:	PNT-SO-FQ012	Data d'aprovació PNT:	30 / 04 / 2019
Títol PNT:	Determinació de Nitrats (N nítric) en sòls per espectrometria.		

si es compleixen o no els criteris d'acceptació del mètode i possibles tendències en el temps.

Nota: En el cas que algun dels criteris d'acceptació de la recta i/o ordenada de la recta de calibració o dels QC's no compleixi els criteris d'acceptació, s'avisarà al Director Tècnic o Responsable de Qualitat per emprendre les accions oportunes.

- Si es compleixen tots els criteris d'acceptació de recta i QC's, els resultats de mostres s'introdueixen a la FC-011 (pestanya sòls), la qual ja disposa de la massa exacta de mostra utilitzada i així es realitza el càlcul exacte de la concentració en mg/kg.
- Finalment al llistat extret del QUAASS s'hi especifica "Passat", la data de realització i la signatura del tècnic que ha realitzat el mètode.

Control de Qualitat i criteris d'acceptació:

Els controls de qualitat establerts en aquest mètode es troben recollits a "Informe de Validació Intern" de la FC-043 "Validació mètodes per històric amb recta+QC's+QC's dopatge".

- Verificació criteris acceptació recta de calibració:
 - **Pendent:** El valor de la recta d'ús ha d'estar comprés dins l'interval definit a l'informe de validació del mètode.
 - **Terme independent (ordenada):** El valor de la recta d'ús ha d'estar comprés dins l'interval definit a l'informe de validació del mètode.
 - **Coefficient de correlació:** El valor del coeficient de la recta d'ús ha de ser igual o superior a 0,99.
- Verificació criteris acceptació QC's:
 - **QC01:** Anàlisi d'un blanc analític.
 - **QC02:** Anàlisi d'un patró de concentració igual al límit de quantificació del mètode. (2,0 mg/l)
 - **QC03:** Anàlisi d'un patró de concentració intermèdia de la recta del mètode. (5,0 mg/l)
 - **QC04:** Anàlisi d'un patró de concentració igual al valor superior de la recta. (20 mg/l)
 - **QC07:** Anàlisi d'una mostra dopada en matriu (per duplicat). Els dopatges es realitzen tal i com s'especifica anteriorment a l'apartat "Procediment d'assaig".
Periodicitat: A cada sèrie de mostres.
Els dopatges de QC02, QC03 i QC04 s'aniran alternant per cada sèrie d'anàlisi.
 - **QC08:** Anàlisi (per triplicat si és possible) d'un material de referència certificat.
Periodicitat semestral.

Els criteris d'acceptació d'aquests QC's es recullen a l'informe de validació del mètode i a la IT-QU-006 "Assegurament de la qualitat dels assajos".

- **Anàlisi de tendències** de cada component: Anualment es procedirà a l'estudi dels valors de CV% i recuperació obtinguts en els QC01, QC02, QC03 i QC04 realitzats per

Codi PNT:	PNT-SO-FQ012	Data d'aprovació PNT:	30 / 04 / 2019
Títol PNT:	Determinació de Nitrats (N nítric) en sòls per espectrometria.		

sèrie i de forma alternativa. Es verificarà que els valors obtinguts es troben tots ells inclosos dins dels intervals obtinguts a la validació del mètode. Aquest estudi es realitza a la pròpia FC-044 "FC-044 "Control qualitat mètodes amb recta instrumental+QC's+QC's dopatge".

- **QC06:** Participació en un exercici intercomparació de forma anual per cadascun dels components. La programació d'intercomparacions es troba a l'annex 02 del PG14 "Programació anual d'exercicis intercomparació" i els criteris per la selecció dels proveïdors així com els criteris d'acceptació dels resultats obtinguts es descriuen a la IT-AUX-005 "Avaluació exercicis intercomparació".

Càlculs i expressió de resultats:

- Els resultats de NO_3^- en sòls s'obtenen experimentalment en mg/l, amb valors compresos entre 2,0 i 20 mg/l, els quals amb una dilució màxima 1/10 s'arriba a 200 mg/l.
- Els resultats que es proporcionen als informes d'assaig són expressats en mg N/kg s.m.s. (normalment sobre matèria seca) mitjançant la fórmula:

$$\text{NO}_3^- \left(\frac{\text{mg N}}{\text{kg}} \text{ s. m. s.} \right) = \text{NO}_3^- \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) \times \frac{V_{\text{extracció mostra (ml)}} \times 1000 \times 14}{1000 \times \text{massa}_{\text{mostra seca (g)}} \times 62}$$

Nota: si es proporcionen resultats sobre matèria humida, no es procedeix a secar la mostra inicialment i llavors es té en compte la massa humida enlloc de la massa seca de la mostra.

$$\text{NO}_3^- \left(\frac{\text{mg N}}{\text{kg}} \text{ s. m. h.} \right) = \text{NO}_3^- \left(\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) \times \frac{V_{\text{extracció mostra (ml)}} \times 1000 \times 14}{1000 \times \text{massa}_{\text{mostra humida (g)}} \times 62}$$

Conseqüentment l'interval de treball està comprès entre 2,25 i 225 mg N/kg s.m.s. (considerant la dilució 1/10) i els resultats es proporcionaran amb tants decimals com dues xifres significatives s'expressi la seva incertesa.

- Els resultats inferiors a 2,25 mg N/kg s.m.s. s'expressaran com <2,25 mg N/kg s.m.s.
- Els resultats superiors a 225 mg N/kg s.m.s. s'expressaran com >225 mg N/kg s.m.s.

Nota: En el cas de resultats per sobre dels nivells especificats a la validació del mètode, es poden proporcionar resultats amb "marca" ENAC sempre i quan el mètode estigui acreditat i que els resultats siguin inferiors al 5% del total de resultats anuals emesos per aquell component. En cas contrari, es realitzarà una ampliació de la validació incloent aquesta nova concentració.

	Procediment Normalitzat de Treball	PG 13 Annex 01
		Rev.00
		Página 38 de 40

Codi PNT:	PNT-SO-FQ012	Data d'aprovació PNT:	30 / 04 / 2019
Títol PNT:	Determinació de Nitrats (N nítric) en sòls per espectrometria.		

Incertesa de mesura:

Les incerteses dels resultats es calculen segons la IT-QU-001 “Validació mètodes per històric amb recta+QC's+QC's dopatge” i la fulla de càlcul FC-043 “Validació mètodes per històric amb recta+QC's+QC's dopatge”. Tota la informació queda recollida a l'Informe de Validació Intern de la pròpia FC-043 i la incertesa que s'hi especifica es configura al programa de gestió QUASS per presentar a l'informe analític.

Annexes:

- Annex 01: “Control caducitats solucions”
- Annex 02: FC-044 “Control qualitat mètodes amb recta instrumental+QC's+QC's dopatge”