

OCENA NIEPEWNOŚCI OZNACZEŃ WSKAŹNIKÓW CHEMICZNYCH WÓD NA PODSTAWIE GRANICY WYKRYWALNOŚCI (LOD) I PRAKTYCZNEJ GRANICY WYKRYWALNOŚCI (PLOD)

UNCERTAINTY OF WATER CHEMICAL INDICATORS DETERMINATION ON THE BASE OF LIMIT OF DETECTION (LOD) AND PRACTICAL LIMIT OF DETECTION (PLOD)

EWA KMIECIK¹, ADAM POSTAWA¹

Abstrakt. W pracy przedstawiono przykład zastosowania granicy wykrywalności (LOD) i praktycznej granicy wykrywalności (PLOD) do oceny niepewności wyników badań jakości wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi pod kątem zawartości metali. Do szczegółowej analizy wybrano 4 metale: Al, Mn, Cu, Pb. Na bazie przeprowadzonych dwóch serii opróbowania i pobieranych w tym samym czasie próbek ślepych oceniono wartości granicy wykrywalności (LOD) i praktycznej granicy wykrywalności (PLOD). Oznaczenia zawartości wykonano za pomocą metody ICP-MS. Uzyskane rezultaty pozwalają stwierdzić, że praktyczne granice wykrywalności dla glinu są 10 i 3-krotnie niższe od 10% wartości granicznej, w przypadku manganu 11 i 9-krotnie niższe, a w przypadku miedzi – 67 i 198-krotnie. Spełniają zatem wymagania zawarte w DWP (2006) i RMZ (2007). Oznacza to, że wymienione wskaźniki można oznaczać w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi metodą ICP-MS. W przypadku ołowiu praktyczna granica wykrywalności w jest bliska 10% wartości granicznej tego parametru podanej w przepisach dotyczących jakości wód przeznaczonych do spożycia (DWD, 1998; RMZ, 2007). Dla tego wskaźnika niezwykle istotne jest oszacowanie niepewności związanej z opróbowaniem, szczególnie z osobą próbobiórca. W szacowaniu niepewności oznaczeń laboratoria powinny uwzględniać etapy procedury analitycznej wykonywane poza laboratorium, a w przypadku kiedy próbkę dostarcza klient, informować go o niepewności wynikającej z procesu poboru próbek i jej możliwym wpływie na końcowy wynik wykonanych oznaczeń chemicznych.

Słowa kluczowe: hydrogeochemia, program QA/QC, granica wykrywalności, akredytacja laboratorium.

Abstract. Authors describe examples of implementation of limit of detection (LOD) and practical limit of detection (PLOD) for the estimation of uncertainty involved in sampling and analytical processes during drinking water quality monitoring. Practical limit of detection is one of the most important parameters characterising performance of laboratory methods used during drinking water quality monitoring. According to drinking water directive (98/83/EC) laboratory must be capable of measuring concentrations equal to the parametric value with trueness, precision and limit of detection that is usually equal 10% of parametric value. As examples results of 4 metal monitoring results were used (Al, Mn, Cu, Pb). Two series of samples were taken. Achieved practical limits of detection for Cu and Mn are significantly lower from required (by 2–3 orders of magnitude). In case of lead practical limit of detection is determined, in one set of samples, fails to comply with required precision, which may suggest possible problems with sampling process quality. Sampling process is very often important source of uncertainty influencing final result and in general quality of results achieved. Practical limit of detection is (PLOD) a very useful tool for assessment of quality of whole monitoring procedure starting from sampling through samples preservation and transportation and laboratory procedures.

Key words: hydrogeochemistry, QA/QC program, limit of detection, accreditation of laboratory.

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: ewa.kmiecik@agh.edu.pl, adam.postawa@agh.edu.pl

WSTĘP

Analizy chemiczne wykonywane dla celów monitoringu jakości wód podziemnych i oceny ich stanu chemicznego zgodnie z wytycznymi RDW (2000) i DWP (2006) a także przepisami prawnymi dotyczącymi jakości wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi: DWD (1998) i RMZ (2007) powinny być prowadzone w laboratoriach posiadających udokumentowany system jakości dla prowadzonych badań, czyli w laboratoriach akredytowanych.

Dyrektywa DWD (1998) wymaga aby metody stosowane do analizy jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi zapewniały wiarygodność i porównywalność otrzymywanych wyników. Ponadto w każdym państwie członkowskim każde laboratorium, w którym analizowane są próbki, musi posiadać system kontroli jakości analiz, podlegający okresowemu sprawdzaniu przez osobę niezależną i zatwierdzoną (uprawnioną) przez odpowiednie władze.

Oznacza to, że laboratoria wykonujące takie analizy powinny mieć potwierdzone (np. przez Polskie Centrum Akredytacji) kompetencje do wykonywania określonych działań.

Uzyskanie przez laboratorium akredytacji oznacza, że laboratorium zostało ocenione według międzynarodowych norm i wytycznych w celu zademonstrowania kompetencji, bezstronności oraz potencjału swojej działalności. Akredytacja służy budowaniu i umacnianiu zaufania do wyników pomiarów uzyskiwanych w danym laboratorium.

Istotnym parametrem określającym jakość wyniku jest podawana przez laboratorium niepewność. Przy jej szacowaniu należy uwzględnić wszystkie możliwe składowe ją powodujące, również proces opróbowania i transportu próbek do laboratorium, w trakcie którego generowanych jest najwięcej błędów (Witczak, Adamczyk, 1995; Szczepańska, Kmiecik, 1998, 2005). Problem szacowania niepewności danych hydrogeochemicznych, również tej związanej z procesem opróbowania, poruszony został m.in. w publikacjach Witczaka i innych (2006), Kmiecik (2008), Kmiecik i innych (2008), Kmiecik, Drzymała (2008) oraz Kmiecik, Podgórni (2009).

Do oszacowania niepewności uzyskiwanych przez laboratorium wyników można wykorzystać m.in. praktyczną granicę wykrywalności.

PRAKTYCZNA GRANICA WYKRYWALNOŚCI

Granica wykrywalności jest jedną z najważniejszych charakterystyk procedury analitycznej.

W literaturze funkcjonuje wiele różnych formuł i sposobów wyznaczania granic wykrywalności i oznaczalności, w zależności od stosowanych metod analitycznych (Szczepańska, Kmiecik, 1998, 2005).

Według IUPAC Compendium of Chemical Terminology (McNaught, Wilkinson, red., 1997) granica wykrywalności (*limit of detection LOD*) to najmniejsze stężenie danej substancji, które może być wykryte z sensowną pewnością dla danej procedury analitycznej. Jest ona liczona ze wzoru:

$$LOD = x_{blank} + k \cdot s_{blank},$$

gdzie

x_{blank} – wartość średnia wyników oznaczeń danego wskaźnika dla próbek ślepych;

s_{blank} – odchylenie standardowe tych pomiarów,

k – współczynnik wybrany w zależności od wymaganego poziomu ufności.

Najczęściej parametr k przyjmuje wartość 3 (Currie, 1995; Fleming i in., 1997), zatem:

$$LOD = x_{blank} + 3s_{blank} \quad [1]$$

Próbka ślepa to roztwór stanowiący wodę dejonizowaną z matrycą w postaci tych samych odczynników, które są rutynowo stosowane w procesie analitycznym.

Dyrektywa DWD (1998) i Rozporządzenie Ministra Zdrowia (RMZ, 2007) określają charakterystyki metod badawczych wykorzystywanych do oceny jakości wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi – dokładność, precyzję i granicę wykrywalności. Definiują one niejednoznacznie granicę wykrywalności – jako wartość trzykrotnego odchylenia standardowego wyznaczonego dla serii analiz próbek o niskim stężeniu badanego parametru lub pięciokrotnego odchylenia standardowego wyznaczonego dla serii analiz prób ślepych.

Granica wykrywalności LOD odnosi się do warunków laboratoryjnych. Aby uwzględnić wpływ błędów powstających w trakcie procesu opróbowania na rzeczywistą wykrywalność danego wskaźnika można oszacować tzw. praktyczną granicę wykrywalności (*Practical Limit of Detection (PLOD)*).

Jest ona zdefiniowana jako najmniejsze stężenie danego wskaźnika które może być wykryte z wystarczającą dokładnością i precyzją w tzw. terenowych próbkach ślepych (*field blank samples*), w programie QA/QC stosowanym w monitoringu wód podziemnych zwanych próbkami zerowymi (Szczepańska, Kmiecik, 2005). Probki te są pobierane za pomocą tego samego sprzętu co próbki normalne, z tym, że jako medium wykorzystywana jest woda dejonizowana. Są one poddawane takiej samej obróbce jak próbki normalne – w taki sam sposób utrwalane, przechowywane i transportowane.

Stężenia analizowanych wskaźników w terenowych próbkach ślepych nie powinny odbiegać od stężeń w prób-

kach ślepych laboratoryjnych. Wartość PLOD znacznie różniąca się od LOD wskazuje, że proces opróbowania jest istotnym źródłem niepewności. Aby jednak można było porównać te dwa parametry, muszą one być wyznaczone w taki sam sposób, za pomocą takiej samej formuły i przy zastosowaniu tej samej metody badawczej w laboratorium:

$$PLOD = x_{field\ blank} + 3s_{field\ blank} \quad [2]$$

gdzie:

$x_{field\ blank}$ – wartość średnia wyników oznaczeń danego wskaźnika dla próbek ślepych terenowych;

$s_{field\ blank}$ – odchyleniem standardowym tych pomiarów.

METODYKA BADAŃ

W niniejszej pracy wyznaczono praktyczną granicę wykrywalności dla czterech wskaźników: glinu, manganu, miedzi i ołowiu, oznaczanych w próbkach wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, w laboratorium hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH. Laboratorium ma wdrożony system jakości zgodny z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2005, jest w trakcie procesu uzyskiwania certyfikatu PCA.

Laboratorium wykonuje oznaczenia wskaźników chemicznych w próbkach wody techniką ICP-MS (PN-EN ISO 17294:2007) za pomocą spektrometru firmy Perkin Elmer SCIEX (USA) model Elan 6100 z plazmą argonową.

Próbki ślepe do wyznaczenia laboratoryjnej granicy wykrywalności przygotowane i analizowane były w ramach walidacji metody oznaczania pierwiastków w próbkach wody – oznaczenia wykonano w 10 próbkach. Wyniki ujemne w raportach z analiz – wskazujące na niewykrycie analizowanego wskaźnika w próbce – zostały wyłączone z analizy.

Terenowe próbki ślepe były pobierane dwukrotnie. Pierwsza seria, TEREN-1, pobrana została w miesiącach III–V 2008 r. w ramach badań dotyczących kontroli jakości wód przeznaczonych do spożycia. Badania te były częścią programu ukierunkowanego na opracowanie metodyki poboru próbek wód w sposób pozwalający na wiarygodną ocenę stopnia narażenia ludności na działanie metali zawartych w wodzie przez nich spożywanej (Skotak i in.,

2007; Postawa i in., 2008; Świątczak i in., 2008). Punktem poboru takich próbek, zgodnie z zaleceniami dyrektywy 98/83/EC dotyczącej jakości wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi, powinien być punkt ich końcowego odbioru (kran użytkownika). Opróbowanie zasadnicze prowadzono w jednym punkcie – ogólnodostępnym kranie w budynku użyteczności publicznej z częstotliwością 2 razy na dobę. W trakcie prowadzonych badań pobrano 11 próbek ślepych terenowych. Probki pobierane były przez dwóch próbobiorców i dostarczane w krótkim czasie – 5–10 minut do laboratorium.

Druga seria – TEREN-2 (16 próbek) – została pobrana przez jednego próbobiorcę w ciągu jednego dnia (28.04.2008) z różnych punktów, w ramach monitoringu jakości wód podziemnych w zlewni Raby prowadzonego na potrzeby projektu badawczego dotyczącego szacowania niepewności danych hydrogeochemicznych (umowa MN N N525 2060 33). Probki były dostarczone do laboratorium w czasie nieprzekraczającym 12 godzin od momentu pobrania.

Terenowe próbki ślepe pobierane były zgodnie z procedurą obowiązującą w monitoringu wód podziemnych (Witczak, Adamczyk, 1994, 1995) oraz podaną w normie PN-EN ISO 5667-11:2004 – filtrowane w terenie na filtrach membranowych mikroporowych o średnicy 0,45 µm i utrwalone za pomocą stężonego kwasu azotowego (V), a następnie dostarczane do laboratorium w polietylenowych pojemnikach przeznaczonych do jednorazowego użytku.

WYZNACZENIE LOD I PLOD

W DWD (1998) i RMZ (2007) zostały określone wartości graniczne stężeń wskaźników chemicznych w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi. W przypadku glinu (Al) jest to wartość 0,2 mg/l, w przypadku manganu (Mn) – 0,05 mg/l, a w przypadku miedzi (Cu) – 2 mg/l. Podana w RMZ (2007) wartość graniczna dla ołowiu (Pb) – 0,025 mg/l – będzie obowiązywać do końca roku 2012 zaś od 1 stycznia 2013 roku zostanie obniżona do 0,010 mg/l – wartości podanej w DWD (1998).

Zgodnie z ustaleniami DWD (1998) i RMZ (2007) do oznaczania tych wskaźników chemicznych w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi należy stosować takie metody analityczne, dla których granica wykrywalności ana-

lizowanego wskaźnika będzie mniejsza niż 10% wartości granicznej.

Do obliczenia LOD i PLOD dla analizowanych wskaźników zastosowano wyżej opisane formuły zalecane przez IUPAC [1] i [2]. W tabeli 1 zestawiono uzyskane wartości.

Na figurze 1 przedstawiono wyniki oznaczeń analizowanych wskaźników na wykresach prawdopodobieństwa, z naniesioną wartością graniczną oraz linią wskazującą 10% tej wartości.

Na figurze 2 przedstawiono wyniki oznaczeń analizowanych wskaźników na wykresach prawdopodobieństwa, z naniesioną linią wskazującą 10% wartości granicznej, a także wartościami laboratoryjnej granicy wykrywalności (LOD)

Tabela 1

Zestawienie granic wykrywalności oraz praktycznych granic wykrywalności dla analizowanych wskaźników (wartości graniczne wg DWD, 1998 i RMZ, 2007)

Limits of detection and practical limits of detection for selected parameters (parametric values according to DWD, 1998 and RMZ, 2007)

Wskaźnik	Rodzaj próbek/ liczebność	Wartość średnia [mg/l]	Odchylenie standardowe [mg/l]	LOD [mg/l]	PLOD [mg/l]	PLOD/ LOD	Wartość graniczna [mg/l]	10% wartości granicznej [mg/l]
Glin (Al)	Ślepe /8	0,001238	0,000092	0,001515	–	–	0,20	0,020
	TEREN-1/11	0,000829	0,000346	–	0,001866	1,2	–	–
	TEREN-2/16	0,001967	0,001413	–	0,006205	4,1	–	–
Mangan (Mn)	Ślepe / 8	0,000012	0,000009	0,000040	–	–	0,05	0,005
	TEREN-1/11	0,000221	0,000075	–	0,000446	11,2	–	–
	TEREN-2/16	0,000212	0,000116	–	0,000561	14,0	–	–
Miedź (Cu)	Ślepe / 9	0,000184	0,000042	0,000309	–	–	2,00	0,200
	TEREN-1/11	0,000491	0,000826	–	0,002967	9,6	–	–
	TEREN-2/16	0,000511	0,000165	–	0,001007	3,3	–	–
Ołów (Pb)	Ślepe / 8	0,000201	0,000014	0,000244	–	–	0,01	0,001
	TEREN-1/11	0,000387	0,000248	–	0,001131	4,6	–	–
	TEREN-2/16	0,000438	0,000115	–	0,000783	3,2	–	–

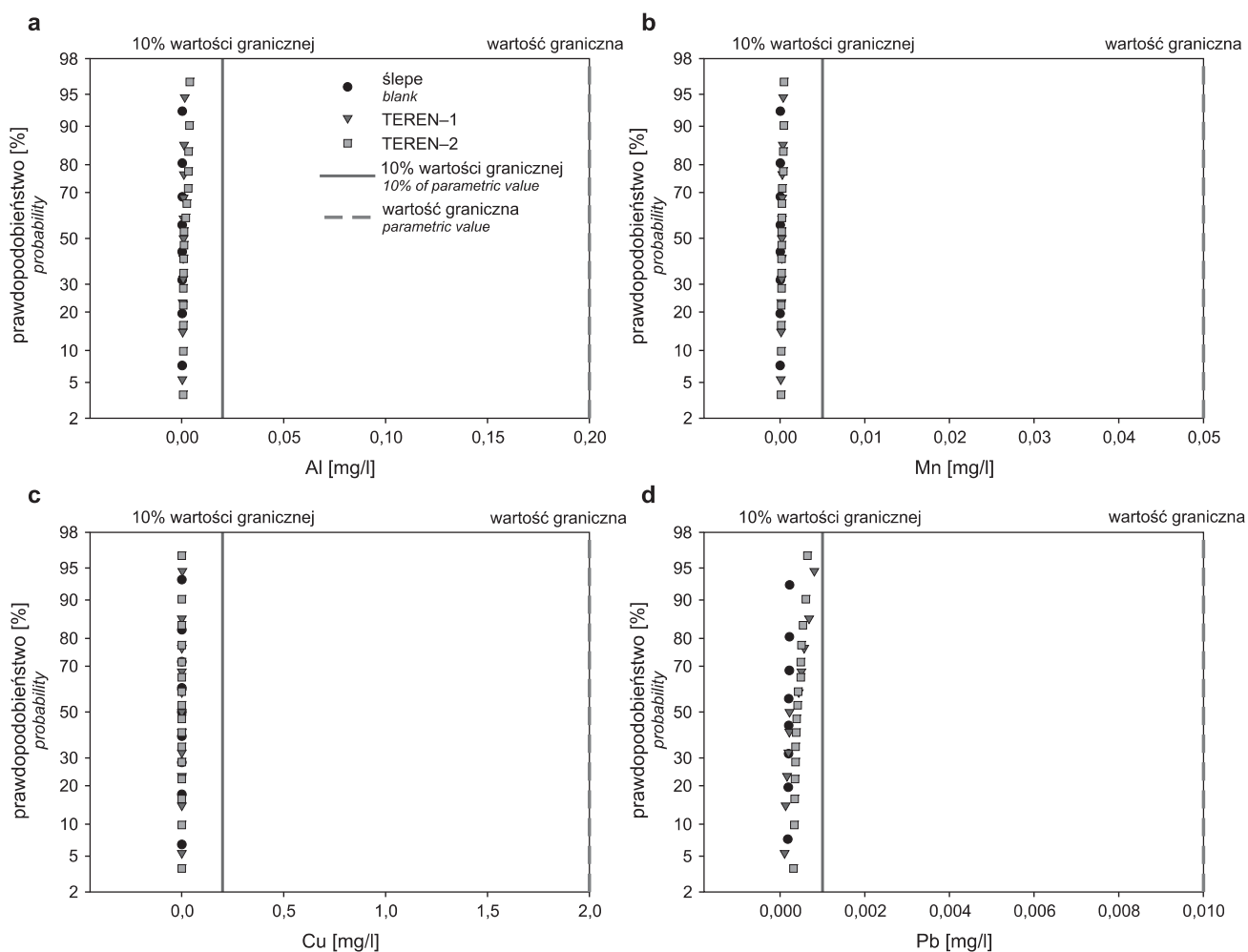


Fig. 1. Wykresy prawdopodobieństwa dla: a – Al; b – Mn; c – Cu; d – Pb (wartości graniczne za DWD, 1998 i RMZ, 2007)

Probability plots for: a – Al; b – Mn; c – Cu; d – Pb (parametric values according to DWD, 1998 i RMZ, 2007)

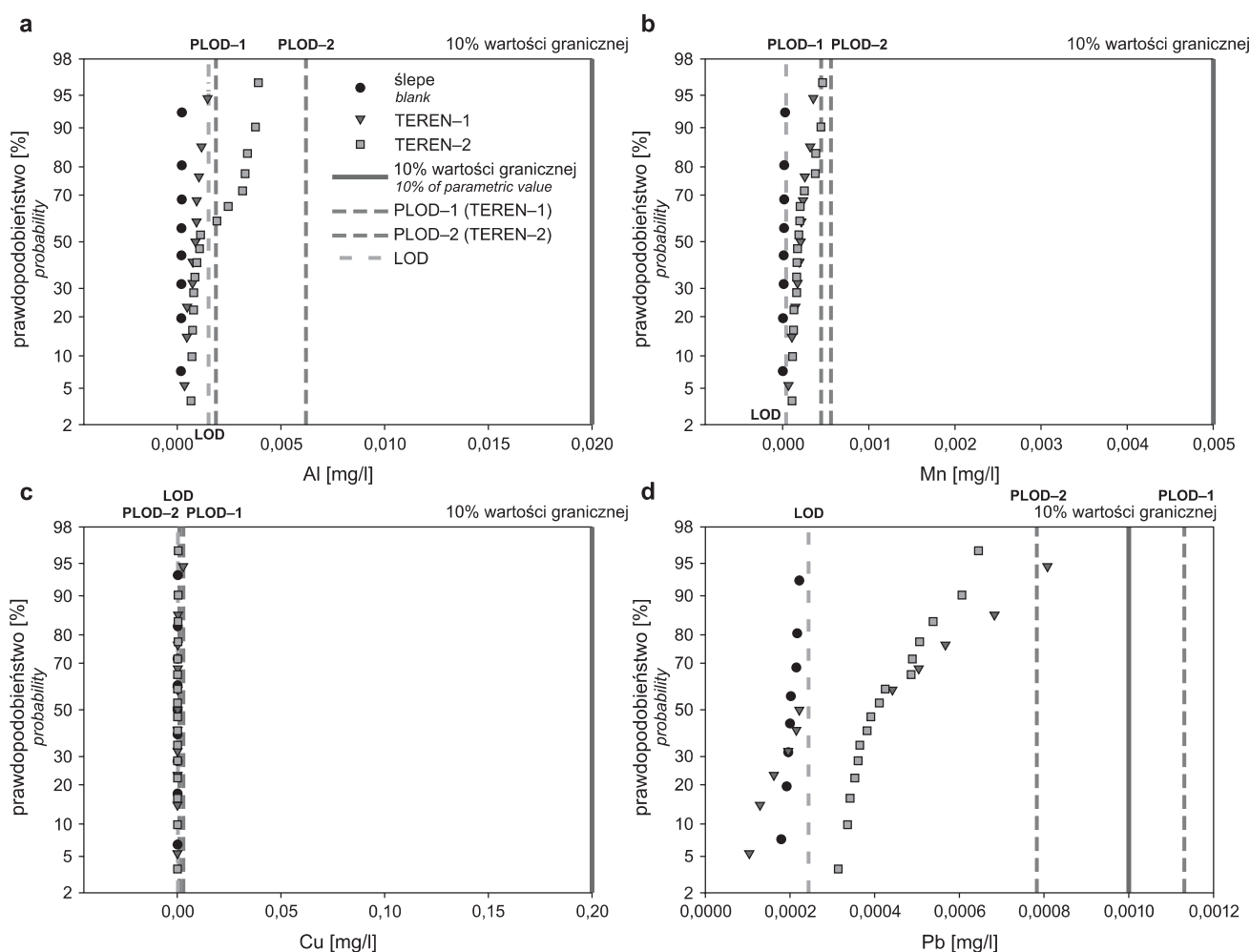


Fig. 2. Wykresy prawdopodobieństwa dla: a – Al; b – Mn; c – Cu; d – Pb (wartości mierzone odniesione do 10% wartości granicznej za DWD, 1998 i RMZ, 2007)

LOD – laboratoryjna granica wykrywalności, PLOD-1 – praktyczna granica wykrywalności dla serii TEREN-1, PLOD-2 – praktyczna granica wykrywalności dla serii TEREN-2

Probability plots for: a – Al; b – Mn; c – Cu; d – Pb (parametric values according to DWD, 1998 i RMZ, 2007)

LOD – laboratory limit of detection; PLOD-1 – practical limit of detection for serie TEREN-1, PLOD-2 – practical limit of detection for serie TEREN-2

i praktycznymi granicami wykrywalności wyznaczonymi dla dwóch omawianych serii pomiarowych (PLOD-1 i PLOD-2).

Obserwowane w próbkach ślepych laboratoryjnych i terenowych stężenia analizowanych wskaźników są niższe niż 10% podanej w DWD (1998) i RMZ (2007) wartości granicznej.

Wyznaczone laboratoryjne granice wykrywalności są rząd (glin, ołów), dwa (mangan) i trzy rzędy wielkości (miedź) niższe od 10% wartości granicznej (tab. 1, fig. 2).

We wszystkich przypadkach jednak praktyczna granica wykrywalności PLOD jest większa od laboratoryjnej granicy wykrywalności LOD, co potwierdza udział opróbowania w niepewności oznaczeń. Stosunek PLOD do LOD jest bliższy wartości 1 jedynie w przypadku oznaczeń glinu w pierwszej serii terenowej (TEREN-1). W pozostałych przypad-

kach PLOD jest kilka (glin – seria TEREN-2, ołów, miedź) lub kilkanaście (mangan) razy większe od LOD – tab. 1.

Praktyczne granice wykrywalności dla glinu są 10 i 3-krotnie niższe od 10% wartości granicznej, w przypadku manganu 11 i 9-krotnie niższe, a w przypadku miedzi – 67 i 198-krotnie. Oznacza to, że opisane wskaźniki można oznaczać w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi metodą ICP-MS.

W przypadku ołowiu praktyczna granica wykrywalności wyznaczona dla serii TEREN-1 jest większa niż 10% wartości granicznej tego parametru podanej w przepisach dotyczących jakości wód przeznaczonych do spożycia (DWD, 1998; RMZ, 2007), zaś wyznaczona dla serii TEREN-2 tylko 1,3 razy mniejsza od tej wartości. Zatem dla tego wskaźnika szczególnie istotne jest oszacowanie niepewności związanej z opróbowaniem, z uwzględnieniem zmian spo-

wodowanych zmianą próbobiorky. Ocena wpływu zmiany próbobiorky na niepewność związaną z opróbowaniem została przedstawiona w pracy Kmiecik i Podgórní (2009).

Zgodnie z wymogami systemu zarządzania jakością w laboratorium badawczym (wg PN-EN ISO/IEC 17025:2005), laboratorium przed przystąpieniem do realizacji zlecenia powinno dokonać jego przeglądu. W ramach przeglądu (walidacji metody do określonego zastosowania) laboratorium powinno ustalić jakie są wymagania klienta, odnieść je do swoich możliwości i zdecydować o przydatności stosowanej metody analitycznej do określonego zadania. Laboratorium

powinno uzyskać od klienta informację dla jakich celów jest przeznaczona analiza i w przypadku analiz wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi, kiedy wykorzystywana przez nie metoda analityczna charakteryzuje się zbyt wysoką granicą wykrywalności danego wskaźnika, odmówić wykonania zlecenia, przedstawiając odpowiednie uzasadnienie.

W praktyce bardzo często klient dostarcza próbkę do laboratorium, co oznacza, że nie ma ono wpływu na część procesu analitycznego przebiegającą poza siedzibą laboratorium, a zatem, podając niepewność wyniku nie uwzględnia niepewności związanej z procesem opróbowania.

WNIOSKI

W niniejszej pracy przedstawiono sposób wykorzystania praktycznej granicy wykrywalności do oceny niepewności związanej z opróbowaniem w analizie wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi dla wybranych wskaźników: glinu, manganu, miedzi i ołowiu.

Praktyczna granica wykrywalności, wyznaczona na podstawie wyników analiz uzyskanych

dla próbek ślepych terenowych, pozwala ocenić wpływ błędów powstających w trakcie procesu opróbowania na rzeczywistą wykrywalność danego wskaźnika.

Zgodnie z wytycznymi DWD (1998) i RMZ (2007) do oznaczania wskaźników fizykochemicznych w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi należy stosować takie metody analityczne, dla których granica wykrywalności analizowanego wskaźnika będzie mniejsza niż 10% wartości granicznej.

Odniesienie do tej wartości praktycznych granic wykrywalności analizowanych wskaźników zapewni wiarygodność stosowanych metod analitycznych do oceny przydatności wody do spożycia przez ludzi.

W szacowaniu niepewności oznaczeń laboratoria powinny uwzględniać etapy procedury analitycznej wykonywane poza laboratorium, a w przypadku kiedy próbkę dostarcza klient, informować go o niepewności wynikającej z procesu poboru próbek.

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2010 jako projekt badawczy (umowa z Ministerstwem Nauki N N525 2060 33) oraz z umowy AGH nr 11.11.140.139.

LITERATURA

- CURRIE L.A., 1995 – Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection and Quantification Capabilities (IUPAC Recommendations 1995). *Pure Appl. Chem.*, **67**, 10: 1699–1723.
- DWD, 1998 – Dyrektywa Parlamentu Europejskiego 98/83/EC z dnia 3 listopada 1998 r. dotycząca jakości wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi.
- DWP, 2006 – Dyrektywa 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu. *Dz.Urz.* 372/19.
- FLEMING J., ALBUS H., NEIDHART B., WEGSCHEIDER W., 1997 – Glossary of analytical terms (VII). *Accredit. Qual. Assur.*, **2**: 51–52.
- KMIECIK E., 2008 – Assessing uncertainty associated with sampling of groundwater: Raba river basin monitoring network (South Poland). *W: New developments in measurement uncertainty in chemical analysis: 1–3. Symposium at BAM, Berlin.*
- KMIECIK E., DRZYMAŁA M., 2008 – Uncertainty associated with the assessment of trends in groundwater quality (Królewski spring, Krakow, Poland). *W: New developments in measurement uncertainty in chemical analysis: 1–3. Symposium at BAM, Berlin.*
- KMIECIK E., DRZYMAŁA M., PODGÓRNI K., 2008 – Uncertainty associated with groundwater sampling (Królewski spring, Kraków, Poland). *W: Chemometria: metody i zastosowania: 40–41. IV konferencja dydaktyczno-szkoleniowa. Komisja Chemometrii i Metrologii Chemicznej. Komitet Chemii Analitycznej PAN.*
- KMIECIK E., PODGÓRNI K., 2009 – Ocena wpływu zmiany próbobiorky na niepewność związaną z opróbowaniem w monitoringu wód podziemnych (ten tom).
- McNAUGHT A.D., WILKINSON A., (red.), 1997 – IUPAC Compendium of Chemical Terminology. The Gold Book. IUPAC website: <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/bibliog/gold.html>.

- PN-EN ISO 5667-11:2004 – Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 11: Wytyczne dotyczące pobierania próbek wód podziemnych. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- PN-EN ISO/IEC 17025:2005 – Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorujących. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- PN-EN ISO 17294:2007 – Water quality. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Part 1: General guidelines. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa.
- POSTAWA A., SEKUŁA-SKOTNICKA E., WITCZAK S., 2008 – Selected methodological problems in tap survey in Krakow water supply area. *W: METEAU – Metals and related substances in drinking water: 50–60. II International Conference. Lisbona.*
- RDW, 2000 – Ramowa Dyrektywa Wodna, Dyrektywa 2000/60/EC Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
- RMZ, 2007 – Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. Nr 61, poz. 417.
- SKOTAK K., ŚWIĄTCZAK J., WITCZAK S., POSTAWA A., 2007 – Metals and related substances in raw and tap waters in Poland. *W: METEAU – Metals and related substances in drinking water: 52–60. International Conference. Antalya.*
- SZCZEPAŃSKA J., KMIĘCIK E., 1998 – Statystyczna kontrola jakości danych w monitoringu wód podziemnych. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- SZCZEPAŃSKA J., KMIĘCIK E., 2005 – Ocena stanu chemicznego wód podziemnych w oparciu o wyniki badań monitoringowych. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- ŚWIĄTCZAK J., SKOTAK K., BRATKOWSKI J., WITCZAK S., POSTAWA A., 2008 – Metale i substancje towarzyszące w wodach przeznaczonych do spożycia w Polsce. *W: Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód: 289–301. XX Jubileuszowa-Krajowa, VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna. Gniezno.*
- WITCZAK S., ADAMCZYK A., 1994, 1995 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Tom I (1994) i II (1995). *Bibl. Monit. Środ. PIOŚ, Warszawa.*
- WITCZAK S., BRONDERS J., KANIA J., KMIĘCIK E., RÓŻAŃSKI K., SZCZEPAŃSKA J., 2006 – Deliverable 16: Summary guidance and recommendations on sampling, measuring and quality assurance. BRIDGE, Kraków.

SUMMARY

Practical limit of detection is one of the most important parameters characterising performance of laboratory methods used during drinking water quality monitoring. According to drinking water directive (98/83/EC) laboratory must be capable of measuring concentrations equal to the parametric value with trueness, precision and limit of detection that is usually equal 10% of parametric value. During two sampling campaigns blank samples were collected for QA/QC program purposes in total number of 26. Blank samples were proceeded and laboratory tested the same way as regular (normal) samples. Limits of detection (LOD) and practical limit of detection (PLOD) were assessed using probability plots for four metals Al, Mn, Cu, Pb.

Achieved result show that practical limits of detection for Cu and Mn are significantly lower from required (by 2–3

orders of magnitude). In case of lead, practical limit of detection, determined for one set of samples, fails to comply with required precision, which may suggest possible problems with sampling process quality.

Sampling process is very often important source of uncertainty influencing final result and in general quality of results achieved. Practical limit of detection is (PLOD) a very useful tool for assessment of quality of whole monitoring procedure starting from sampling through samples preservation and transportation and laboratory procedures. In each case, in order to achieve satisfying (low) level uncertainty, except from formal requirement (EU directives or national regulations) QA/QC program including control samples should be performed to improve monitoring data quality.