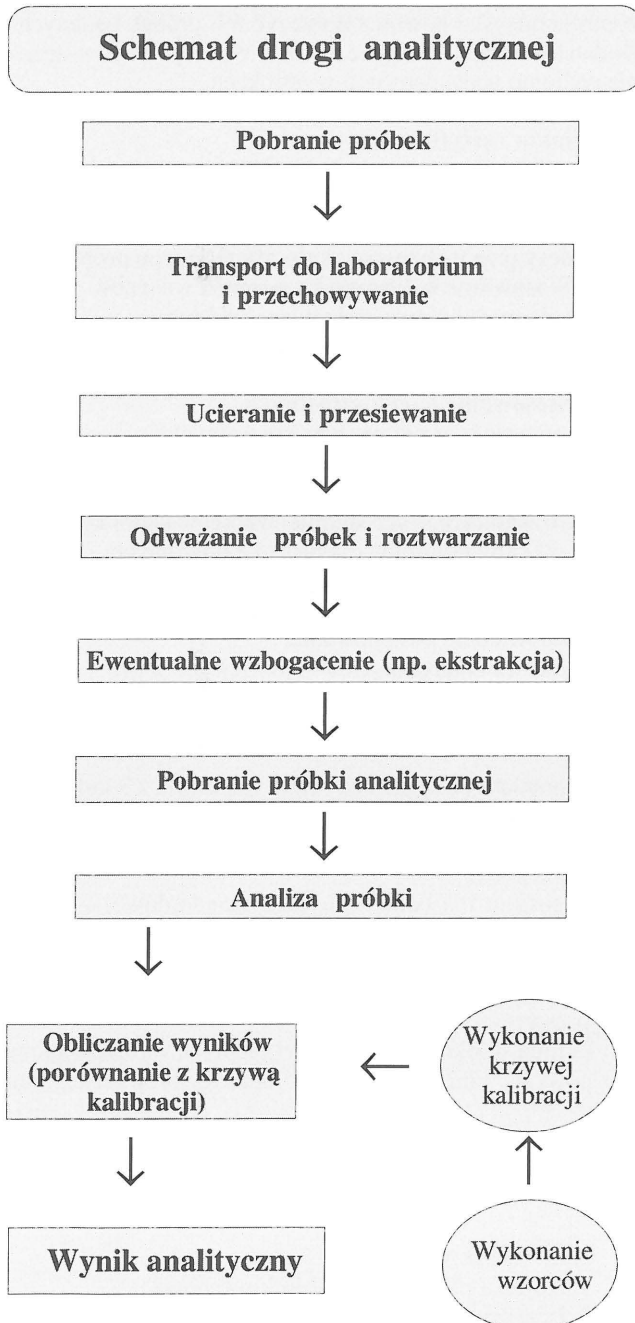


# Kontrola jakości analizy jako podstawa wiarygodności wyników

Piotr Paślawski\*

Badania w dziedzinie chemii analitycznej są coraz częściej podstawą do podejmowania poważnych decyzji. W związku z tym dostarczane odbiorcom wyniki tych badań muszą być wiarygodne.

Należy pamiętać, że analiza zaczyna się już na etapie pobrania reprezentatywnej próbki, następnym etapem jest przygotowanie próbki do analizy, a dopiero końcowym etapem jest pomiar. Poniżej przedstawiono schemat drogi analitycznej.



Wzdłuż całej drogi analitycznej można popełnić wiele błędów, co zaprezentowano poniżej.

## Źródła błędów na drodze analitycznej

### ◆ Ustalenia zleceniodawca–analityk

rodzaj próbek, rodzaj analizy, zakres analizy, termin, cena, sposób przedstawienia wyników

### ◆◆◆◆ Pobranie próbek

sposób pobrania	●●●
reprezentatywność	●●●
opakowanie	●
utrwalenie	●●
oznakowanie	●
transport	●
rejestracja	●
przechowywanie	▷

### ◆◆ Przygotowanie mechaniczne próbek

suszenie	●
ucieranie	●
przesiewanie	●
(spopielanie)	●●
(sączenie)	▷

### ◆◆◆◆ Przygotowanie chemiczne próbek

<u>trawienie kwasowe</u>	
naczynia otwarte	●●●
naczynia zamknięte	●●
<u>rozkład kwasowy pełny</u>	
naczynia otwarte	●●
naczynia zamknięte	●
<u>stapianie</u>	●●●
<u>ekstrakcja</u>	●●
<u>wymiana jonowa</u>	●●
<u>operacje przygotowawcze</u>	
ważenie	●
odmierzenie	●
zateżnienie	●●
mycie naczyń	●
odczynniki chemiczne	●

### ◆◆ Przygotowanie roztworów pomiarowych

wzorce	●●
bufory	▷
próbki odniesienia	▷
ślepa próba	●

### ◆◆◆ Pomiar analityczny

aparatura	▷
gazy i inne media	▷
metoda analityczna	●
kalibracja aparatu	●
technika pomiarowa	●●

### ◆◆ Raport analityczny

\*Państwowy Instytut Geologiczny, Centralne Laboratorium Chemiczne, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

### Uwaga!

#### miara przyczyny błędów:

- przyczyna ogólna:
- ◆ mała
  - ◆◆ średnia
  - ◆◆◆ duża
  - ◆◆◆◆ bardzo duża

- przyczyna szczegółowa:
- mała
  - średnia
  - duża
  - bardzo duża

**Zapewnienie jakości jest to całość procedur stosowanych w celu spowodowania, aby dane pomiarowe były wystarczająco dobre w odniesieniu do celu, dla jakiego są przeznaczone**

**Kontrola jakości są to działania i sposoby postępowania opracowane i wdrożone w celu uzyskania pomiarów o żądanej jakości**

#### Program oszacowania jakości

- Ocena i śledzenie precyzji poprzez regularne analizowanie próbek kontrolnych.
- Ocena dokładności poprzez:
  - analizę atestowanych materiałów odniesienia,
  - porównanie wyników z wynikami uzyskanymi za pomocą metody definitywnej albo metody odniesienia,
  - analizę próbek z dodatkiem analitu,
  - udział w porównaniach międzylaboratoryjnych.
- Stosowanie kart kontrolnych.
- Stosowanie systemu rewizji (ang. *audits*).

#### Program kontroli jakości

- zapewnienie odpowiedniego poziomu merytorycznych kwalifikacji personelu,
- odpowiednie utrzymanie, stosowanie oraz kalibracja aparatury i sprzętu laboratoryjnego,
- dobre praktyki laboratoryjne (ang. *good laboratory practices* GLP) — są to pisemne ogólne wskazówki powszechnie uznane za niezbędne, w celu uzyskiwania w sposób trwały wiarygodnych wyników,
- standardowe sposoby postępowania — są to zebrane w postaci pisemnej sposoby postępowania, które szczegółowo określają, jak powinny być wykonane rutynowe czynności,
- kontrole,
- prowadzenie dokumentacji,
- szkolenie.

#### Sposoby kontroli jakości

- analiza próbek podwójnych
- analizy równoległe różnymi metodami
- analiza atestowanych próbek odniesienia
- analiza laboratoryjnych próbek odniesienia

- ❖ udział w porównaniach międzylaboratoryjnych
- ❖ udział w atestacjach materiałów odniesienia
- metoda dodatku wzorca
- metoda dodatku wzorca i rozcieńczenia

#### Kontrola jakości wg ASTM

##### Kontrola wewnętrzna

##### 1. Ocena umiejętności operatora

Wykonanie czterech równoległych analiz próbki (niezależnie przygotowanych) o zawartości badanych pierwiastków na poziomie  $5 \div 50 \times MDL$  (*method detection level*).

##### 2. Określenie odzysku dodatku do próbki (o znanej zawartości)

Można stwierdzić brak efektów matrycowych. Jeżeli stosuje się kontrolę poprzez analizę próbek podwójnych, to kontrola odzysku powinna dotyczyć 5% próbek badanych. Dodatek powinien stanowić  $5 \div 50 \times MDL$  lub  $1 \div 10 \times$  stężenie poziomu podstawowego w próbkach.

##### 3. Użycie laboratoryjnych próbek odniesienia lub materiałów certyfikowanych

O stężeniu na poziomie  $5 \div 50 \times MDL$ .

##### 4. Analiza ślepych próbek (zawierających reagenty stosowane w procedurze)

Należy przeanalizować około 5% tego typu próbek.

##### 5. Stosowanie kalibracji za pomocą wzorców

Dla kontroli liniowości krzywej kalibracji.

##### 6. Analiza próbek podwójnych

Należy przeanalizować minimum 5% próbek.

##### 7. Stosowanie kart kontrolnych

Stosuje się trzy rodzaje kart kontrolnych:

- a) karta kontrolna średniej dla próbek laboratoryjnych,
- b) karta kontrolna średniej wzorców kalibracyjnych,
- c) karta kontrolna dla próbek podwójnych.

Karty kontrolne mają zaznaczone pewne poziomy reagowania, oparte na parametrach statystycznych, zalecających odpowiednie postępowanie:

1) granica kontrolna (CL) — jeżeli jeden wynik przekracza tę granicę, należy analizę powtórzyć, jeżeli wynik błędny powtórzy się, należy przerwać analizę i przeprowadzić korektę;

2) granica ostrzegawcza (WL) — jeżeli 2 z 3 kolejnych wyników przekraczają granicę, można kontynuować analizę, jeżeli sytuacja powtarza się, przerwać analizę i przeprowadzić korektę;

3) poziom  $1s$  (jedno odchylenie standardowe) — jeżeli 4 z 5 kolejnych wyników przekroczy tę granicę, kontynuować analizę, jeżeli następny wynik przekroczy granicę, też kontynuować analizę, przy powtórzeniu się przerwać analizę i przeprowadzić korektę;

4) linia środkowa — jeżeli 6 kolejnych wyników ułoży się powyżej linii, kontynuować analizę, przy następnym takim samym przypadku, kontynuować analizę, przy kolejnym wyniku powyżej linii (układanie się wyników po jednej stronie), przerwać analizę i przeprowadzić korektę. Połowę analiz powtórzyć po korekcie problemu.

##### Kontrola zewnętrzna

##### 1. Analiza nieznannej próbki kontrolnej.

##### 2. Przeprowadzenie auditu (kontroli całości kształtu postępowania analitycznego).

##### 3. Udział w porównaniu międzylaboratoryjnym.

## Zastosowanie materiałów odniesienia do kontroli jakości

### 1. Sprawdzenie nowo opracowanej metody analitycznej

Przyjmuje się, że nie ma istotnej różnicy między wynikami doświadczenia a wartością atestowaną, o ile przedział ufności obu tych wielkości zachodzi na siebie.

### 2. Potwierdzenie umiejętności nowego analityka lub nowego laboratorium

#### 3. Rutynowa kontrola dokładności i precyzji analiz

Może to być:

— kontrola jawna (ang. *open samples*), gdy analityk wie, że jest to próbka kontrolna i zna wartość atestowaną,

— kontrola półjawna (ang. *semibind samples*), gdy analityk wie, że jest to próbka kontrolna, ale nie zna wartości atestowanej,

— kontrola niejawna (ang. *blind samples*), gdy analityk nie jest w stanie rozpoznać, czy jest to próbka kontrolna.

#### 4. Kalibracja przyrządów i metod

Niekiedy może być wygodne i uzasadnione użycie materiałów referencyjnych jako wzorców do kalibracji. Trzeba jednak pamiętać, że czasami mamy do czynienia z dużą niepewnością, z jaką ustalono wartość atestowaną.

### Analiza laboratoryjnych próbek odniesienia

Ze względu na wysoki koszt atestowanych materiałów odniesienia, warto przygotować własny laboratoryjny materiał odniesienia. Dla próbki gleby np. o wielkości 0,25÷1 kg można uzyskać wystarczającą jednorodność, a następnie poprzez analizę kilkoma technikami analitycznymi, będącymi do dyspozycji, określić zawartość pierwiastków.

## Udział w porównaniach międzylaboratoryjnych

Przykład ważniejszych porównań międzylaboratoryjnych, w których brało udział Centralne Laboratorium Chemiczne PIG w ostatnich latach:

**1. Organizator:** *Department of Soil Science and Plant Nutrition of the Wageningen University* (Holandia), lata 1995–1998

**1a. IPE** — analiza roślin, oznaczenie metali, 36 próbek w ciągu roku (ponad 250 uczestników)

**1b. ISE** — analiza gleb, oznaczenie metali, 24 próbki w ciągu roku (ponad 300 uczestników)

**1c. SETOC** — analiza osadów, oznaczenie metali, pestycydów, polichlorobifenyli i WWA, 24 próbki w ciągu roku (ponad 70 uczestników)

**1d. MARSEP** — analiza kompostów i szlamów, oznaczenie metali, 24 próbki w ciągu roku (ponad 60 uczestników).

**2. Organizator:** *World Meteorological Organization (WMO) and US Environmental Protection Agency (US EPA)* lata 1994–1998

— analiza kwaśnych wód deszczowych, oznaczenie kationów, anionów i wskaźników fizykochemicznych, 5 próbek w ciągu roku (ponad 40 uczestników).

**3. Organizator:** *World Health Organization and US*

*Environmental Protection Agency (US EPA)*, rok 1996–1998

— analiza wód powierzchniowych, oznaczenie kationów, anionów, wskaźników fizykochemicznych i pestycydów, analiza 5 próbek w ciągu roku (ponad 60 uczestników).

**4. Organizator:** *Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe* (Hanower, Niemcy), rok 1994

— analiza gleby i osadu, oznaczenie metali, 2 próbki (ponad 40 uczestników).

**5. Organizator:** *Centralne Laboratorium Chemiczne PIG*, lata 1994–1997

— analiza zwykłych wód podziemnych dla laboratoriów WIOŚ, oznaczenie kationów, anionów, wskaźników fizykochemicznych (50 uczestników).

**6. Organizator:** *Vrije University* (Holandia), EQUATE, rok 1996

— analiza osadu, oznaczenie metali i polichlorobifenyli (około 20 uczestników).

**7. Organizator:** *Vrije University* (Holandia), INCO-COPERNICUS, lata 1996–1997

— analiza wody i osadu, oznaczenie metali i polichlorobifenyli (ponad 70 uczestników).

**8. Organizator:** *Laboratorium Morskie* (Szkocja), QUASIMEME, lata 1996–1998

— analiza osadu morskiego, oznaczenie metali, polichlorobifenyli i WWA (około 60 uczestników).

**9. Organizator:** *Fundacio Calitax* (Hiszpania), CALITAX-LABAQUA, rok 1998

— analiza wody do picia, oznaczenie metali, anionów i wskaźników fizykochemicznych, pestycydów i trichalometanów (ponad 100 uczestników).

**10. Organizator:** *Uniwersytet Milton Keynes* (Wielka Brytania), GEOPT, lata 1997–1998.

— analiza próbek geologicznych, oznaczenie składników głównych i śladowych (ponad 60 uczestników).

## Analiza próbek

### Analiza próbek geologicznych (tab. 1–3)

**Tab. 1.** Atestowane geologiczne próbki odniesienia stosowane przez CLCh

Rodzaj próbki	Symbol próbki	Rodzaj próbki	Symbol próbki
Anortozyt	AnK	łupek węglisty	TS
Aragonit	AK	magnezyt	MK
Anhydryt	AN	margiel	MV
Bazalt	BM	monzonit	MB
Dolomit	DM	piasek skaleniowy	FK
Gabro	GV	piasek szklarski	SpS
Granit	GM	serpentyt	SW
Granit	SG-3	sjenit nefelinowy	SNS-2
Granitoid	2B	sól kamienna	S-3
Greizen	GnA	wapień	KH
Fluoryt	FM	wapień	KH-2
Fluoryt	HJ	wapień	KH-3
Fosforyt	HF	ziemia krzemkowa	KB
Kaolin	KK	granit	GA
Łupek ilasty	TB	granit	GS-N
Łupek ilasty	TB-2	serpentyt	UB-N

Tab. 2. Atestowane próbki odniesienia rud stosowane przez CLCh

Rodzaj próbki	Symbol próbki	Rodzaj próbki	Symbol próbki
Ruda miedzi	CuPl	ruda polimetaliczna	SG
Ruda Cu-Zn	RUS-1	ruda manganu	44-g
Ruda Cu	RUS-2	ruda chromu	166-a
Ruda Cu-Mo	CuMo		

Tab. 3. Wynik porównania międzylaboratoryjnego GEOPT-2 (analiza tufu wulkanicznego OU 1)

Składnik	Atest	Jednostka	CLCh	Z	Metoda
SiO <sub>2</sub>	58,247	%	58,5	0,20	FAAS
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,136	%	14,9	-0,59	FAAS
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,987	%	8,9	-0,34	FAAS
MgO	4,727	%	4,72	-0,04	FAAS
CaO	6,448	%	6,49	0,01	FAAS
Na <sub>2</sub> O	2,463	%	2,36	-1,20	FAAS
K <sub>2</sub> O	0,215	%	0,21	-0,44	FAAS
As	8,221	ppm	8,0	-0,46	ICP
Ba	131,4±2,16	ppm	118	-2,66	FAAS
Ce	12,49±0,17	ppm	13,2	1,04	ICP
Co	24,41±0,47	ppm	24	-0,34	FAAS
Cr	27,65±1,11	ppm	25	-1,97	FAAS
Cu	61,55±1,37	ppm	64	0,93	FAAS
Er	2,40±0,05	ppm	2,7	1,80	ICP
Eu	0,52±0,01	ppm	0,57	1,06	ICP
Gd	2,78±0,05	ppm	2,90	0,65	ICP
La	5,60±0,09	ppm	5,7	0,29	ICP
Li	20,35±0,57	ppm	22	1,60	FAAS
Nd	7,32±0,12	ppm	7,0	-0,74	FAAS
Sc	32,69±0,50	ppm	34	0,85	ICP
Sm	2,13±0,03	ppm	2,2	0,45	ICP
Sr	104,76±0,76	ppm	112	1,74	FAAS
V	222,23±2,35	ppm	225	0,35	FAAS
Y	21,63±0,26	ppm	22	0,34	ICP
Yb	2,49±0,03	ppm	2,16	-1,89	ICP
Zn	74,40±1,00	ppm	76	0,51	FAAS

## Analiza gleb (tab. 4–5)

Tab. 4. Atestowane materiały odniesienia gleb stosowane przez CLCh

Rodzaj próbki	Producent	Symbol próbki
Gleba San Joaquin	USA, NIST	SRM 2709
Gleba Montana I	USA, NIST	SRM 2710
Gleba Montana II	USA, NIST	SRM 2711
Gleba	Kanada, CANMET	SO-4
Gleba	Austria, IAAE	SOIL-7
Gleba z Park City	USA, USGS	GXR-2
Gleba z Somerset	USA, USGS	GXR-5
Gleba z Davidson	USA, USGS	GXR-6
Czarnoziem kurski	ZSSR	SP-1
Gleba darniowa	ZSSR	SP-2
Gleba jasnokasztanowa	ZSSR	SP-3
Gleba piaszczysta	Czechy	CRM 7001
Gleba piaszczysta zanieczyszczona	Czechy	CRM 7002
Gleba gliniasta	Czechy	CRM 7003
Gleba gliniasta zanieczyszczona	Czechy	CRM 7004

Tab. 4. Atestowane materiały odniesienia gleb stosowane przez CLCh (ciąg dalszy)

Rodzaj próbki	Producent	Symbol próbki
Riverclay	Holandia, Wageningen	921
Andosol	"	938
Clay	"	966
Forest subsoil	"	948
Heavy clay	"	953
Loam soil	"	933
Loess	"	934
Loess (0–10 cm) acid brown earth	"	974
Subsoil loess	"	944
Loess (30–50 cm) acid brown earth	"	975
Loess, soil under forest	"	912
Marine clay	"	972
Marshy soil	"	922
Organic sandy soil	"	973
Rendzina (topsoil)	"	931
Riverclay	"	970
Salt-malt soil	"	946
Sandy soil	"	947
Sediment	"	976
Gleba	US EPA	CRM003-050
Metale w glebie nr 2	US EPA	CRM020-050
Metale w glebie nr 3	US EPA	CRM021-100

Tab. 5. Analiza próbki gleby piaszczystej 960 w ramach porównania międzylaboratoryjnego ISE 97 (rozkład pełny)

Pierwiastek	Mediana	Metoda FAAS		
		Powtórzenie 1	Powtórzenie 2	Powtórzenie 3
Al (g/kg)	69,6±1,69	69,4	69,6	71,4
Ca (g/kg)	50,5±2,30	47,3	48,2	48,7
Fe (g/kg)	38,1±1,02	37,8	38,0	38,0
As (mg/kg)	19,5±2,58	30,5	34,0	29,3
Ba (mg/kg)	428±13,0	440	440	440
Cd (mg/kg)	0,14±0,05	<0,3	<0,3	<0,3
Co (mg/kg)	17,9±0,90	17	16	16
Cr (mg/kg)	140±30,0	119	121	122
Cu (mg/kg)	30,7±3,20	32	33	33
K (mg/kg)	16302±491	17500	17400	17600
Li (mg/kg)	30,0±1,70	32	32	32
Mg (mg/kg)	13908±393	13400	13300	13400
Na (mg/kg)	14601±257	15900	16000	16400
Ni (mg/kg)	70,0±5,20	71	71	73
Pb (mg/kg)	17,8±2,10	16	16	16
Sr (mg/kg)	328±15,8	313	316	313
V (mg/kg)	111±6,0	130	110	130
Zn (mg/kg)	66,9±3,10	64	64	64

Pierwiastek	Mediana	Powtórzenie 1	Powtórzenie 2
Hg (mg/kg)	0,04±0,01	0,044	0,039
		Metoda WD-XRF	
Br (mg/kg)	3,30±0,36	3,20	3,10
Rb (mg/kg)	66,0±0,20	65	66

## Analiza kompostów i odpadów (tab. 6–7)

Tab. 6. Wynik analizy kompostu 211 w ramach porównania międzylaboratoryjnego MARSEP 1995 (rozkład kwasowy pełny)

Pierwiastek	Mediana (ppm)	CLCh	Błąd względny [%]
Al	27,2±1,10	26,1	-4,04
As	4,55±0,40	4,55	0
Ba	200±0,0	200	0
Ca	45,0±0,95	42,7	-5,11
Co	5,19±0,19	5,00	-3,66
Cr	46,0±10,3	48,0	4,35
Cu	56,2±1,91	55,0	-2,14
F	265±0,0	265	0
Fe	13,9±0,29	13,3	-4,32
Hg*	0,09±0,01	0,08	-11,1
K	21,9±0,54	20,4	-6,85
Li	20,0±0,00	20,0	0
Mg	5,47±0,15	5,40	-1,28
Mn	526±23,0	462	-12,2
Na	5,18±0,30	5,00	-3,47
Ni	20,4±1,30	20,2	-1,96
Pb	51,0±5,00	46,0	9,80
Sr	114±0,0	114	0
Ti	1100±18	1100	0
V	32,1±2,10	30,0	-6,54
Zn	174±6,2	162	-6,90

Analiza metodą FAAS  
\*analizator rtęci TMA

Tab. 7. Wynik analizy kompostu 211 w ramach porównania międzylaboratoryjnego MARSEP 1995 (rozkład wodą królewską)

Pierwiastek	Mediana	CLCh	Błąd względny [%]
Ag	187±58,4	200	6,95
As	4,50±0,60	3,90	-13,3
Ba	89,0±8,00	100	12,4
Ca	44,5±1,20	43,4	-2,47
Cd	0,51±0,05	0,60	-17,6
Co	5,00±0,31	5,00	0
Cr	29,8±3,10	27,0	-9,40
Cu	56,0±2,51	58,0	3,57
Fe	13,0±0,80	12,1	-6,92
K	12,5±0,70	12,0	-4,00
Li	13,0±1,05	12,0	-7,69
Mg	4,60±0,29	4,60	0
Mn	490±30,0	459	-6,33
Na	0,44±0,05	0,40	-9,09
Ni	20,1±1,70	22,0	9,45
Pb	47,4±2,60	45,0	-5,06
Sr	86,0±1,00	85,0	-1,16
Zn	167±8,0	167	0

Analiza metodą FAAS

Ze względu na nieliczne porównania międzylaboratoryjne, podstawą kontroli analitycznej jest stosowanie materiałów odniesienia, udział w atestacjach oraz współpraca międzylaboratoryjna.

## Analiza roślin (tab. 8–9)

Tab. 8. Próbkę odniesienia roślin stosowane przez CLCh

Rodzaj próbki	Producent	Symbol próbki
Pine needles (igły sosny)	NIST — USA	SRM 1575
Tomato leaves (liście pomidora)	NIST — USA	SRM 1573a
Apple leaves (liście jabłka)	NIST — USA	SRM 1515
Liście kapusty	Polska	CL-1
Oriental tobacco leaves (liście tytoniu)	ICHTJ — Polska	CTA-OTL-1
Artichoke (karczoch)	Wageningen — Holandia	896
White cabbage (biała kapusta)	"	875
Carnation — straw (goździk — łądyga)	"	883
Cabbage (kapusta)	"	898
Winter carrots — leaf (marchew)	"	946
Grass (trawa)	"	101

Tab. 9. Wynik analizy próbki trawy w ramach porównania IPE (metoda ICP)

Pierwiastek	Mediana	Jednostka	CLCh	Z
Al	314±28	mg/kg	287	-0,66
Ba	18,7±2,40	mg/kg	17,4	-0,17
Ca	136±6,2	mmol/kg	134	-0,18
Cr	3615±6,2	mg/kg	3693	0,09
Cu	14,1±0,90	mg/kg	13,7	-0,40
Fe	497±22,0	mg/kg	502	0,24
Hg*	32,1±3,90	mmol/kg	29,1	-0,70
K	959±31,0	mmol/kg	926	-0,76
Mg	68,5±2,90	mmol/kg	66,5	-0,69
Mn	82,0±3,50	mg/kg	80,0	-0,46
Na	56,0±4,00	mmol/kg	51,3	-0,88
P	135±4,1	mg/kg	142	0,98
S	112±5,7	mmol/kg	110	-0,15
Sr	7,91±0,25	mg/kg	8,01	0,16
Ti	20,5±11,07	mg/kg	13,0	-
Zn	81,4±3,80	mg/kg	78,4	-0,50

\*analizator rtęci TMA

## Analiza wód (tab. 10–12)

Tab. 10. Atestowane próbki odniesienia wód stosowane przez CLCh

Rodzaj próbki	Producent	Symbol próbki
Woda jeziorna	Kanada	ION-911
Woda jeziorna	Kanada	ION-95
Woda rzeczna	Kanada	ION-96
Woda naturalna	Kanada	ION-94
Woda syntetyczna	Kanada	ION-20
Woda syntetyczna	Kanada	TM-23
Woda syntetyczna	Kanada	TM-26
Woda syntetyczna	Kanada	TM-24
Woda syntetyczna	Kanada	TM-27
Woda syntetyczna	Kanada	TM-28
Woda syntetyczna	Kanada	TMDA-51
Woda syntetyczna	Szwecja	SPS-SW1
Woda syntetyczna	Szwecja	SPS-SW2
Syntetyczna woda rzeczna	NIST — USA	SRM 2694a
Woda syntetyczna	NIST — USA	SRM 1643c

Tab. 10. Atestowane próbki odniesienia wód stosowane przez CLCh (ciąg dalszy)

Rodzaj próbki	Producent	Symbol próbki
Woda rzeczna	NRC — Kanada	SLRS-2
Woda naturalna	Promochem	CRM 399
Symulowana woda rzeczna	WZORMAT	Odra
Symulowana woda rzeczna	WZORMAT	Wisła
Symulowana woda rzeczna	WZORMAT	Warta

Tab. 11. Wyniki analizy próbki referencyjnej wody SPS-SW2

Pierwiastek (ng/ml)	Wartość atestowana	Metoda ICP-AES	Metoda FAAS	Metoda ETA-AAS	Metoda HG-AAS
Al	245	250	<300	253	—
As	49,3	50	—	—	48,4
Ba	243	245	200	—	—
Ca	9600	9900	9650	—	—
Cd	2,49	<3	<3	2,71	—
Co	9,91	10	10	10,2	—
Cr	9,83	10	10	10,35	—
Cu	98	100	100	—	—
Fe	99	99	90	—	—
K	968	1000	1000	—	—
Mg	1920	1980	1910	—	—
Mn	49,2	51	50	47,5	—
Mo	49,6	49	<100	—	—
Na	9650	9900	10000	—	—
Ni	49,7	50	50	45,4	—
Pb	24,7	<50	<30	23,2	—
Sr	243	248	250	—	—
V	49,3	50	—	48,1	—
Zn	99	102	110	—	—

Tab. 12. Porównanie międzylaboratoryjne WHO 1997 dla wód powierzchniowych

Oznaczenie	Jednostka	Wartość prawdziwa	Zakres akceptowany	CLCh	Metoda
pH	—	<b>7,60</b>	7,42–7,72	7,60	pH-metr
Przewodnictwo	µS/cm	<b>859</b>	821–918	873	konduktometr
Ca	mg/l	<b>78</b>	71,5–84,5	77,9	FAAS
Mg	mg/l	<b>29</b>	26,3–32,0	29,4	FAAS
Na	mg/l	<b>18,1</b>	16,7–19,8	18,3	FAAS
K	mg/l	<b>10,2</b>	9,1–11,3	10,1	FAAS
Cl	mg/l	<b>245</b>	231–262	250	HPLC
F	mg/l	<b>0,560</b>	0,488–0,628	0,51	HPLC
SO <sub>4</sub>	mg/l	<b>8,10</b>	6,18–9,59	7,59	HPLC
NH <sub>4</sub>	mg/l	<b>8,80</b>	7,45–9,99	9,0	SPF
NO <sub>3</sub>	mg/l	<b>6,02</b>	5,12–6,80	6,28	HPLC
PO <sub>4</sub>	mg/l	<b>0,918</b>	0,813–1,02	0,91	HPLC
TOC	mg/l	<b>19,0</b>	16,9–21,3	19,4	kulometria
As	µg/l	<b>121</b>	104–138	120	ICP
Cd	µg/l	<b>13,0</b>	10,9–15,4	14	ICP
Co	µg/l	<b>130</b>	118–141	135	ICP
Cr	µg/l	<b>97,2</b>	86,5–108	102	ICP
Cu	µg/l	<b>50,4</b>	43,6–56	53	ICP

Tab. 12. Porównanie międzylaboratoryjne WHO 1997 dla wód powierzchniowych (ciąg dalszy)

Oznaczenie	Jednostka	Wartość prawdziwa	Zakres akceptowany	CLCh	Metoda
Fe	µg/l	<b>626</b>	573–682	659	ICP
Mn	µg/l	<b>281</b>	258–303	293	ICP
Hg	µg/l	<b>1,33</b>	1,03–1,66	1,2	ICP
Ni	µg/l	<b>80,9</b>	70,7–88,9	82	ICP
Pb	µg/l	<b>190</b>	169–211	200	ICP
V	µg/l	<b>5200</b>	4750–5590	5299	ICP
Zn	µg/l	<b>484</b>	443–527	499	ICP
Pt	mg/l	<b>3,81</b>	3,25–4,22	3,81	ICP
<b>Pestycydy chloroorganiczne</b>					
Aldrin	µg/l	<b>0,364</b>	0,144–0,454	0,26	GC-ECD
DDD	µg/l	<b>1,14</b>	0,704–1,49	1,13	GC-ECD
DDE	µg/l	<b>1,07</b>	0,653–1,3	0,78	GC-ECD
Endrin	µg/l	<b>0,383</b>	0,225–0,53	0,44	GC-ECD
Lindan	µg/l	<b>0,429</b>	0,247–0,536	0,41	GC-ECD

Analiza próbek na zawartość związków organicznych (tab. 13–16)

Tab. 13. Atestowane próbki odniesienia stosowane przez CLCh do oznaczeń związków organicznych

Rodzaj próbki	Producent	Symbol próbki
PAH contaminated soil/sediment	NIST — USA	CRM 104-100
BTEX contaminated soil	NIST — USA	CRM 301-030
Sediment	Kanada	EC-3
Sediment	Kanada	EC-5
Osad morski	NIST — USA	CRM 1941a
Sediment	Wageningen — Holandia	717
Sediment	Wageningen — Holandia	XVII
Riverclay	Wageningen — Holandia	701
Sediment	Wageningen — Holandia	720
Organic clay soil	Wageningen — Holandia	711

Tab. 14. Porównanie międzylaboratoryjne dla osadów SETOC — oznaczenie polichlorowanych bifenyli (PCB's) metodą GC-ECD

Próbka	Osad 701			Osad 720		
	Mediana [µg/kg]	CLCh	Z	Mediana [µg/kg]	CLCh	Z
PCB 28	3,00±0,30	1,42	-2,81	29,9±7,60	25,8	-0,44
PCB 52	2,75±0,65	1,18	-1,8	30,0±6,50	35,5	0,81
PCB 101	5,00±1,00	3,00	-1,8	28,5±7,35	17,5	-1,19
PCB 118	4,80±0,76	4,04	-0,71	23,6±5,40	28,3	0,69
PCB 138	11,0±2,00	7,4	-1,2	34,7±9,40	19,3	-1,13
PCB 153	10,0±2,00	7,2	-1,1	38,0±8,05	23,8	-1,25
PCB 180	6,00±1,05	4,31	-1,0	21,3±6,25	13,2	-1,01

Centralne Laboratorium Chemiczne PIG współpracuje z wieloma laboratoriami służb geologicznych, np. USGS Denver, BRGM Orlean, BGR Hannover. Bardzo często stosuje się analizę równoległą kilkoma metodami, np. FAAS-ICP, ICP-XRF.

**Tab. 15. Porównanie międzylaboratoryjne dla osadów SETOC — oznaczenie olei mineralnych metodą FT-IR**

Próbka	Mediana [mg/kg]	CLCh	Z
Osad 701	45,0±15	73,4	1,29
Osad 732	649±144	640	-0,14
Osad 731	850±280	888	-0,01
Osad 736	13800±2250	9950	-0,95

W analizie gleb podstawowym sposobem kontroli analitycznej jest stosowanie materiałów odniesienia. W przypadku stosowania częściowego roztwarzania próbek (różnego rodzaju trawienia kwasowe) ilość atestowanych materiałów jest niewielka i należy opierać się na udziale w porównaniach międzylaboratoryjnych. Stosowanie różnych metod analitycznych, np. FAAS-ICP nie zapewnia kontroli sposobu roztwarzania.

Ze względu na minimalną ilość materiałów odniesienia kompostów i odpadów, podstawową metodą kontroli może być użycie różnych metod analitycznych oraz przede wszystkim udział w porównaniu MARSEP pt. *The International Manure and Refuse Sample Exchange Programme*, organizowanym przez Uniwersytet Rolniczy w Wageningen Holandia. To porównanie jest również źródłem materiałów odniesienia (z podaną medianą).

W analizie roślin najlepszą metodą kontroli jakości jest stosowanie materiałów odniesienia oraz udział w porównaniu IPE, które jednocześnie jest dobrym źródłem próbek referencyjnych.

Podstawą kontroli jakości w analityce wód jest udział w porównaniach międzylaboratoryjnych oraz materiały odnie-

**Tab. 16. Porównanie międzylaboratoryjne dla osadów SETOC — oznaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) metodą GC-MS**

Próbka	Osad 720			Osad 701		
	Mediana [ng/g]	CLCh	Z	Mediana [ng/g]	CLCh	Z
Acenaftylen	30,5	30	0,31	23,2	20	-0,4
Acenaften	82,5	25	-1,67	14,1	<20	-
Antracen	218	130	-0,98	72	50	-1,1
Benzo(a)antracen	599	420	-1,01	385	550	3,4
Benzo(a)piren	591	360	-1,40	367	430	1,1
Benzo(ghi)perylene	590	470	-0,48	310	380	0,9
Chryzen	667	690	0,28	414	680	3,7
Dibenzo(ah)-antracen	120	110	-0,41	67,6	110	1,4
Fluoranten	1300	1020	-0,79	624	650	0,4
Fluoren	120	80	-0,94	20	20	0,1
Indeno(1,2,3-cd)-piren	590	330	-1,01	319	310	0,0
Fenantren	666	590	-0,39	320	360	0,3
Piren	940	690	-1,17	487	500	0,3

sienia. Można również stosować kontrolę różnymi metodami np. HPLC-SPF-EC-ISE dla oznaczeń anionów, ICP-HPLC dla oznaczeń siarki i fosforu, ICP-FAAS i ICP-GF-AAS dla oznaczeń kationów.

Ze względu na ograniczoną trwałość oraz bardzo wysoką cenę materiałów odniesienia dla związków organicznych, podstawową kontrolą jest udział w porównaniach międzylaboratoryjnych. Przykład porównania dla pestycydów w wodzie podano również w tab. 12, prezentowanej przy okazji omawiania analizy wód.