



Otrzymano: 19 stycznia 2017
Zaakceptowano: 18 kwietnia 2018
Udostępniono online: 15 maja 2018

OZNACZANIE OŁOWIU I KADMU W WODZIE PITNEJ, METODĄ ATOMOWEJ ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII Z WZBUDZENIEM ELEKTROTERMICZNYM (GFAAS)

DETERMINATION OF LEAD AND CADMIUM DRINKING WATER, METHOD GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (GFAAS)

Joanna Łęska², Dorota Bajek², Dariusz Nowicki², Cezary Kozłowski¹

¹Akademia im. Jana Długosza w Częstochowie, Wydział Matematyczno – Przyrodniczy, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa

²Powiatowa Stacja Sanitarno – Epidemiologiczna w Częstochowie, ul. Jasnogórska 15 A, 42-200 Częstochowa

Streszczenie: Przeprowadzone badania obejmowały oznaczanie zawartości metali ciężkich ołowiu i kadmu w wodzie pitnej pochodzącej z sieci wodociągowej i ze studni przydomowych gospodarstw z terenu gminy i miasta Kłobuck województwie śląskim. Na podstawie badań przeprowadzonych techniką GFAAS w próbkach nie stwierdzono przekroczonych ilości tych pierwiastków w porównaniu z najwyższymi dopuszczalnymi poziomami podanymi w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Uzyskane wyniki pozwalają ocenić próbki wody jako bezpieczne dla konsumenta. W niniejszej pracy zostały również przedstawione statystyczne wyniki analizy wraz z walidacją metody analitycznej.

Słowa kluczowe: Ołów, kadm, wody, granice oznaczalności i wykrywalności, walidacja metody analitycznej

Abstract: The conducted research included the determination of heavy metals, lead and cadmium, in drinking water supplied by waterworks and wells from individual plots of Kłobuck municipality and town in the Silesian Voivodeship. The research in which the GFAAS technique was employed showed that the amount of these elements compared with the maximum levels specified in the Regulation of the Minister of Health of 13 November 2015 concerning the quality of water for human consumption was not exceeded in the samples. The obtained results allow us to state that the samples of water are safe for the consumer. Additionally, the study presents the results of a statistical analysis as well as the validation of the analytical method.

Keywords: Lead, cadmium, limit of quantification and detection, validation of analytical methods

1. Wstęp

Woda jest jednym z podstawowych elementów przyrody i jako taka odgrywa decydującą rolę w gospodarce i życiu człowieka. Jest głównym składnikiem ilościowym pożywienia oraz czynnikiem koniecznym dla wszystkich procesów życiowych oraz pełni funkcję środowiska życia. Przemiany środowiskowe wywołane gospodarczą działalnością człowieka powodują gwałtowne zmiany jakości wód zarówno powierzchniowych jak i wód podziemnych. Wraz z rozwojem przemysłu zwiększyło się zastosowanie metali w takich przemysłach jak: metalurgiczny, wydobywczy, elektrotechniczny, chemiczny i inne. Spowodowało to, że głównymi źródłami narażenia człowieka na działanie różnych metali i metaloidów stały się żywność, powietrze oraz woda. Niektóre z metali mają ważne znaczenie dla organizmu i nazywane są pierwiastkami niezbędnymi. Spełniają one jednak tę funkcję tylko w określonych stężeniach w organizmie i są dostarczane głównie z pożywieniem oraz wodą. Istotną rolę w rozwoju i funkcjonowaniu organizmu ludzkiego odgrywają takie pierwiastki jak: żelazo, cynk, wapń, magnez. Również do prawidłowego funkcjonowania organiz-

mu niezbędne są lecz w dużo mniejszych ilościach: arsen, chrom, kobalt, mangan, molibden, nikiel, selen, wanad. Inne metale, jak: rtęć, kadm, ołów należą do grupy związków toksycznych, które kumulując się w organizmie wywołują wiele chorób, zatruc oraz powodują ryzyko nieprawidłowego rozwoju [1]. Skład chemiczny wód gruntowych jest uwarunkowany opadami atmosferycznymi, składem podłoża i kształtowaniem terenu. Woda ze studni przydomowych to woda podziemna, charakteryzująca się zróżnicowanym składem będąca źródłem wielu zanieczyszczeń. Chemicznych z powierzchni gleby, np.: azotany - ze stosowanych w rolnictwie nawozów, lub bakteriologicznych pochodzących z odchodów ludzkich i zwierzęcych [2,3]. Często nie spełnia ona podstawowych kryteriów, które kwalifikują ją do używania w gospodarstwie domowym. Dlatego woda pitna powinna podlegać stałej kontroli oraz zabezpieczeniu przed ewentualnym skażeniem.

2. Wymagania prawne

Zawartość toksycznych metali w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi w Polsce jest limitowana, a wymagania dotyczące jej jakości bakteriologicznej, fizykochemicznej oraz organoleptycznej zawarte są w Rozporządzeniu Ministra

Adres e-mail: c.kozlowski@ajd.czest.pl

Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. ustalającym także najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń obecnych w wodzie.

W Tabeli 1 przedstawiono wymagania chemiczne, jakim powinna odpowiadać woda przeznaczona do spożycia przez ludzi [4].

Tabela 1. Parametry najwyższych dopuszczalnych stężeń ołowiu i kadmu w wodzie pitnej [3].

L.p.	Parametr	Najwyższe dopuszczalne stężenie	Jednostka
1	Ołów	10	µl/l
2	Kadm	5	µl/l

3. Metody badań

W pracy przedstawiono wyniki badań oznaczania ołowiu i kadmu w wodzie pitnej pochodzącej z sieci wodociągowej miejskiej oraz z gospodarstw domowych, korzystających ze studni głębinowych na terenie gmin województwa śląskiego. Jakościowa analiza wód została przeprowadzona przy wykorzystaniu spektrometru absorpcji atomowej SOLAAR SERIES M firmy THERMO Scientific z atomizacją w piecu elektrotermicznym, z wykorzystaniem korekcji tła Zeemana [5,6]. Analizę pobranych próbek wody przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami dotyczącymi pobierania próbek wody [7] i ich oznaczania ilościowego [8]. Procedura oznaczania stężeń pierwiastków śladowych ołowiu i kadmu w wodzie do picia odbyła się bez wstępnego przygotowania próbki. W tym celu do odpowiednio przygotowanych naczyń pobrano próbki, a następnie aby zapewnić jej trwałość, dodano 1,0 ml stężonego kwasu azotowego i w krótkim czasie poddano analizie. Każda próbka wody mogła zawierać duże ilości substancji mogących wpływać na otrzymane wyniki badań. Dlatego w celu wyeliminowania częściowego lub całkowitego wpływu matrycy zastosowano optymalne warunki programu temperaturowego z jednoczesnym zastosowaniem modyfikatora matrycy (2 % dwuwodorooortofosforanu amonu 7,5 µl na 20,0 µl próbki) Równoległe z próbkami rzeczywistymi przygotowano podwójne próbki ślepe (odczynnikowe). Na bazie certyfikowanych materiałów odniesienia firmy MERCK przeznaczonych do absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) sporządzono krzywe wzorcowania. Pomiarów przeprowadzono przy długości fali 283,3 nm dla ołowiu stosując zakres wzorcowania 2,00 – 40,00 µl/l i przy długości fali 228,8 nm dla kadmu stosując krzywą wzorcowania 0,50 – 5,00 µl/l Analiza próbek rzeczywistych wody i próbek ślepych była prowadzona z zachowaniem takich samych warunków pomiarowych jak dla pomiarów poszczególnych stężeń krzywych wzorcowania z wykorzystaniem autosamplera. Równoległe, w celu sprawdzenia poprawności metody przeprowadzono analizę matrycowego materiału referencyjnego SPS-SW2 [9].

4. Walidacja metody

Proces analityczny poddano pełnej walidacji z uwzględnieniem wszystkich parametrów walidacyjnych. W zakresie walidacji ujęto analizę próbek ślepych, będących miarą okre-

ślenia czystości używanego szkła pomiarowego, używanych materiałów pomocniczych oraz analizę materiału kontrolnego tj. roztworów wzorcowych oznaczanych pierwiastków i roztworów fortyfikowanych próbek rzeczywistych przygotowanych w warunkach laboratoryjnych, mających na celu sprawdzenie prawidłowości postępowania analitycznego, którą oceniono na podstawie współczynników zmienności wzorcowania i odzysku substancji badanej. W wyniku analizy próbek ślepych wyznaczono granicę wykrywalności i oznaczalności dla ołowiu i kadmu. W szacowaniu niepewności wyniku uwzględniono niepewność związaną z używanymi przyrządami pomiarowymi, waga analityczna, pipeta automatyczna i spektrometr absorpcji atomowej.

Aby określić przydatność metody do oznaczania metali ciężkich w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi poddano ocenie analizę odzysku substancji badanej. Wartości współczynników odzysku obliczono wg wzoru (1):

$$f = \frac{x_m - x_z}{x_d}, \quad (1)$$

w którym x_m – stężenie substancji zmierzone w próbce [µl/l], x_z – stężenie substancji zmierzone w próbce, do której nie dodano substancji oznaczanej [µl/l] a x_d – stężenie substancji dodanej do próbki [µl/l].

Podczas procesu walidacji przyjęto następujące kryteria: granica wykrywalności – wartość trzykrotnego odchylenia standardowego wyznaczonego dla serii analiz próbek o niskim stężeniu badanego parametru, granica oznaczalności – wartość dziesięciokrotnego odchylenia standardowego wyznaczonego dla serii analiz próbek o niskim stężeniu badanego parametru, wartość poprawności metody wyrażona jako stopień zgodności między średnim wynikiem uzyskanym w szeregu powtórzeń, a wartością prawdziwą – 10 %, wartość precyzji jest określona względnym odchyleniem standardowym wyznaczonym na podstawie serii analiz matrycowego materiału referencyjnego [4,10]. Precyzja powinna być $\leq 10\%$, wartość współczynnika korelacji liniowej – $r \geq 0,996$, średnia wartość współczynnika odzysku – od 0,8 do 1,2 oraz niepewność wyniku – $\leq 30\%$ [6].

Wiarygodność uzyskanych wyników badań jest zapewniona przez wdrożenie i realizowanie w laboratorium programu sterowania jakością badań, na które składają się analiza próbek kontrolnych, analiza certyfikowanych materiałów referencyjnych oraz udział w badaniach biegłości [11].

5. Wyniki badań i ich dyskusja

Badania przeprowadzone w latach 2014 – 2015 z wykorzystaniem 100 próbek wody wykazały, że stężenie pierwiastków toksycznych w wodzie pobranej z trzech różnych punktów poboru sieci wodociągowej i ze studni przydomowych nie wykazywały podwyższonych wartości metali toksycznych Pb i Cd. Uzyskane wyniki były na niskim poziomie i nie budziły zastrzeżeń pod względem toksyczności. W wyniku analizy stwierdzono, że średnie zawartości metali ciężkich w wodzie do picia były niższe od wyznaczonych granic wykrywalności, a tym samym mieściły się w najniższych dopuszczalnych stężeniach określonych w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody do picia przez ludzi [4]. Uzyskane wyniki badań przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Zawartość ołowiu i kadmu w wodzie wodociągowej i wodzie ze studni przydomowych przeznaczonej do spożycia przez ludzi [$\mu\text{l/l}$].

Badany parametr	Próbki wody wodociągowej			Próbki wody ze studni przydomowych		
	punkt poboru I	punkt poboru II	punkt poboru III	punkt poboru I	punkt poboru II	punkt poboru III
Ołów	n	100	100	100	100	100
	$X_{\text{śr}}$	< 0,60	< 0,60	< 0,60	< 0,60	< 0,60
	SD	0,871	0,995	0,435	0,918	0,559
	X_{max}	0,301	0,311	0,271	0,601	0,545
Kadm	n	100	100	100	100	100
	$X_{\text{śr}}$	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04
	SD	0,317	0,290	0,347	0,291	0,211
	X_{max}	0,051	0,050	0,040	0,043	< 0,041

n - ilość próbek przebadanych, $X_{\text{śr}}$ - średnia wartość otrzymanych wyników, SD - odchylenie standardowe, X_{max} - wartość maksymalna otrzymanych wyników

W wyniku przeprowadzonych analiz oraz zapewnienia jakości wyników badań i pomiarów wyznaczono: granicę wykrywalności, która wyniosła 0,70 $\mu\text{l/l}$ i 0,04 $\mu\text{l/l}$ odpowiednio dla ołowiu i dla kadmu, granicę oznaczalności, która wyniosła 2,1 $\mu\text{l/l}$ i 0,12 $\mu\text{l/l}$ odpowiednio dla ołowiu i dla kadmu [12]. Średnie wartości odzysku uzyskane dla poszczególnych metali były na poziomie 99,27 % Pb i 106,10 % Cd dla wody wodociągowej oraz 99,82 % Pb i 104,80 % Cd dla wody ze studni przydomowych. Wyniki średnich analiz matrycowego materiału referencyjnego dwudziestokrotnych powtórzeń oznaczeń metali umieszczono w Tabeli 3. Równocześnie laboratorium, w którym były oznaczane rutynowo próbki wody, brało udział w badaniach biegiłości próbek środowiskowych uzyskując zadawalające wyniki z-score dla ołowiu $z = -1,87$, a dla kadmu $z = 0,62$.

Tabela 3. Parametry najwyższych dopuszczalnych stężenia ołowiu i kadmu w wodzie pitnej [3].

Metal	Wartość oznaczona [$\mu\text{l/l}$]	Wartość certyfikowana [$\mu\text{l/l}$]
Pb(II)	24,07 \pm 0,93	25,00 \pm 0,10
Cd(II)	2,62 \pm 0,12	2,50 \pm 0,02

Wyniki badań zawartości metali ciężkich w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi obliczono jako średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń, różniących się między sobą nie więcej niż 10 % wyniku niższego. W procesie analizy próbek rzeczywistych wody i przeprowadzonej walidacji, potwierdzono przydatność metody do stosowania. Wyniki uzyskanych porównań potwierdzających wiarygodność wyników umieszczono w Tabeli 4.

6. Wnioski

Zastosowana metodyka oznaczania Pb i Cd za pomocą GFAAS pozwala na oznaczenie bezpośrednie ołowiu i kadmu w próbkach wody zgodnie z normą PN-EN ISO 15586:2005 [8]. W wyniku badań przeprowadzonych w rejonie objętym monitoringiem nie stwierdzono przekroczeń najwyższych dopuszczalnych poziomów pierwiastków toksycznych ołowiu i kadmu zarówno w wodzie wodociągowej jak i w wodzie pochodzącej z gospodarstwach studni przydomowych. Powyższe wyniki pozwalają stwierdzić iż woda pobrana do badania z różnych punktów poboru, spełnia wymagania Rozporządzenia Ministra Zdrowia [4] oraz można ją ocenić jako bezpieczną dla konsumenta.

Tabela 4. Zestawienie parametrów walidacyjnych metody analitycznej z wymaganiami dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Parametr	Wartość obliczona		Wymaganie	
	Pb(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cd(II)
Granica wykrywalności	0,60	0,04 $\mu\text{l/l}$	1,00	0,50
	$\mu\text{l/l}$		$\mu\text{l/l}$	$\mu\text{l/l}$
Precyzja	6,20	8,10 %	10,00	10,00
	%		%	%
Poprawność	0,93	0,12 %	2,50	0,25
	%		%	%
Współczynnik regresji liniowej	0,999	0,997	0,996	0,996
Niepewność rozszerzona wyniku	20,3	24,8	≤ 30	≤ 30
	%	%	%	%

W niniejszej pracy przeprowadzona walidacja metody i uzyskane statystycznie oszacowane wyniki tj. dobra precyzja, poprawność oraz wyniki badań biegiłości wykazały wysokie wartości parametrów statystycznych, co jednoznacznie potwierdza wiarygodności wyników przeprowadzonych badań próbek rzeczywistych wody, a tym samym kompetencje laboratorium.

Literatura

- [1] J. Dolido, **Czy bezpiecznie pić wodę?** Aura 1993, 11: 21.
- [2] M. N. Ambulkar, N. L. Chutke, A. N. Garg, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1996, 207, 3-17.
- [3] I. Al-Saleh, I. Al-Doush, *The Science of the Total Environment*, 1998, 216, 181-192.
- [4] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z dnia 27 listopada 2015 r., poz. 1989).
- [5] C. Lelievre, D. Hennequin, J.F. Lequerler, D. Barillier, *Atom. Spectrosc.*, 2000, 21, 23-29.
- [6] G. Schlemmer, B. Radziuk, **Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry – A laboratory Guide**, Birkhuser Verlag, 1999.
- [7] Norma PN-EN ISO 15586:2005, **Jakość wody. Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym.**
- [8] Norma PN-EN ISO 5667-3:2013-05, **Jakość wody. Pobieranie próbek. Utrwalanie.**
- [9] SPS-SW2 Batch 133, **Reference Material for Measurement of Elements in Surface Waters**, Oslo,

- August 24, 2016.. W.Hyk, Z.Stojek, ***Analiza statystyczna w laboratorium analitycznym***, wyd.III, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 2010.
- [10] L. Huber: ***Validation and qualification in analytical laboratories***, Interpharm Press, Inc. 1999.
- [11] L. Huber: ***Validation and qualification in analytical laboratories***, Interpharm Press, Inc. 1999
- [12] W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert, ***Quality assurance in Analytical Chemistry***, VCH, 1995.