

MIĘDZYLABORATORYJNE BADANIA PORÓWNAWCZE JAKO ELEMENT STEROWANIA JAKOŚCIĄ BADAŃ ZANIECZYSZCZENIA OPADÓW ATMOSFERYCZNYCH NA STACJI KOMPLEKSOWEGO MONITORINGU ŚRODOWISKA PUSZCZA BORECKA

Anna Degórska

Degórska A., 2005: Międzylaboratoryjne badania porównawcze jako element sterowania jakością badań zanieczyszczenia opadów atmosferycznych na Stacji Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka (*Interlaboratory comparisons of analytical methods as a tool for quality assurance / quality control in precipitation chemistry research at Integrated Monitoring Station Puszcza Borecka*), Monitoring Środowiska Przyrodniczego nr 6, s. 71-74, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce.

Zarys treści: Przedstawiono wyniki uzyskane w ramach międzylaboratoryjnych badań porównawczych dotyczących opadów atmosferycznych na Stacji Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka i w Laboratorium Monitoringu Środowiska IOŚ w latach 1998-2005. Powołano się na politykę Polskiego Centrum Akredytacji w sprawie badań biegłości/międzylaboratoryjnych badań porównawczych. Badania te stanowią istotny element sterowania jakością pomiarów zanieczyszczenia opadów atmosferycznych – z jednej strony pozwalają wykryć problemy analityczne i wymuszają zastosowanie działań korygujących w przypadku wykrycia tych problemów, z drugiej strony upewniają odbiorców wyników pomiarów, że spełniają one przyjęte kryteria jakości.

Słowa kluczowe: międzylaboratoryjne badania porównawcze, skład chemiczny opadów.

Anna Degórska, Instytut Ochrony Środowiska, Stacja KMS Puszcza Borecka, ul. Kolektorska 4, 01-692 Warszawa, e-mail: anna.degorska@ios.edu.pl

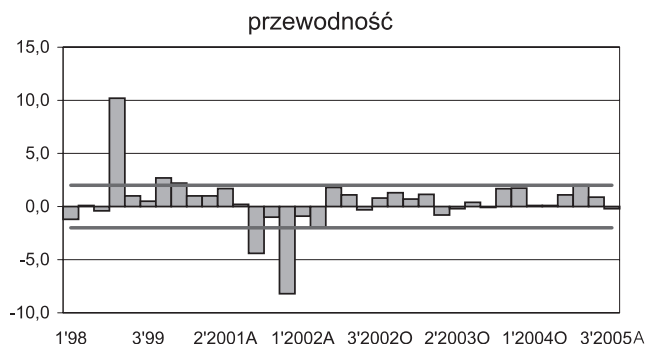
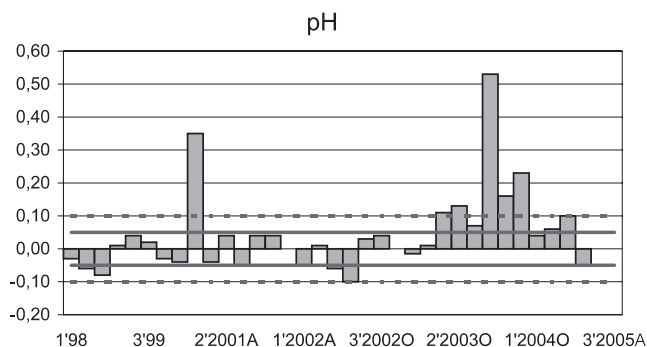
1. Wprowadzenie

Badania opadów atmosferycznych są jednym z elementów programu badawczego realizowanego na Stacji Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka. Metody pobierania próbek i oznaczania w nich głównych składników (siarczanów, azotanów, chlorków, jonu amonowego, sodu, wapnia, potasu i magnezu) oraz odczynu i przewodności elektrolitycznej właściwej są objęte zakresem akredytacji, której Polskie Centrum Akredytacji udzieliło Stacji KMS Puszcza Borecka (AB 337) i Laboratorium Monitoringu Środowiska Instytutu Ochrony Środowiska (AB 336). Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2001, zgodnie z którą Polskie Centrum Akredytacji udziela laboratoriom badawczym i pomiarowym akredytacji, wymaga od laboratoriów posiadania i stosowania procedur sterowania jakością, by zapewnić stałe monitorowanie miarodajności wyników badań dostar-

czanych klientom. Jednym z istotnych narzędzi służących temu monitorowaniu jest udział w badaniach biegłości/porównaniach międzylaboratoryjnych. Polskie Centrum Akredytacji opracowało politykę dotyczącą wykorzystywania badań biegłości / porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru laboratoriów, która określa zasady uczestnictwa w takich badaniach oraz wykorzystywania ich wyników. W myśl tej polityki „...Negatywne rezultaty w trzech kolejnych rundach będą podstawą do zawieszenia akredytacji...”

2. Międzylaboratoryjne badania porównawcze

Stacja Kompleksowego Monitoringu Środowiska Puszcza Borecka i Laboratorium Monitoringu Środowiska IOŚ biorą co roku udział w międzylaboratoryj-



Ryc. 1. Wyniki uzyskane na Stacji KMS Puszcz Borecka w ramach międzylaboratoryjnych badań porównawczych organizowanych przez GAW
 Fig 1. Results obtained at IM Station Puszcz Borecka during interlaboratory comparisons of analytical methods within GAW/WMO

nych badaniach porównawczych organizowanych przez koordynatorów międzynarodowych sieci pomiarowych EMEP¹ i GAW/WMO². Badania te są ważnym elementem sterowania jakością badań, gdyż ujawniają ewentualne problemy analityczne bądź upewniają odbiorców danych, że jakość wyników jest właściwa.

Poniżej przedstawiono zakres i wyniki uzyskiwane w ramach międzylaboratoryjnych badań porównawczych organizowanych przez GAW. Koordynacja tej akcji, gromadzenie, przetwarzanie i upowszechnianie wyników należy do Naukowego Centrum Zapewnienia Jakości na Uniwersytecie Stanu Nowy Jork w Albany. Próbkę przygotowuje się w Laboratorium Referencyjnym Chemizmu Opadów w Illinois State Water Survey (Champaign, USA). Do uczestników wysyłane są próbki sztucznego deszczu zawierającego główne jony w ilościach spotykanych zwykle w opadach atmosferycznych. Stężenie badanych składników jest znane organizatorom i ujawniane uczestnikom – jako wartości oczekiwane (po upływie terminu wyznaczonego na przekazanie wyników przez wszystkich uczestników akcji). W przypadku uczestnictwa stacji w sieci GAW udział w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych laboratoriów obsługujących badania chemizmu opadów jest obowiązkowy. Obecny program obejmuje pomiary: pH, przewodności elektrolitycznej właściwej, kwasowości, SO_4 , NH_4 , NO_3 , Cl, F, Ca, K, Mg, Na. Pomiary odczynu i przewodności wykonywane są na Stacji, a pozostałych składników (poza F) – w Laboratorium

Monitoringu Środowiska. W ciągu roku organizowane są dwie serie badań porównawczych.

Wyniki uzyskane w ramach akcji międzylaboratoryjnych badań porównawczych są prezentowane na tle wartości oczekiwanych ujawnionych przez organizatorów akcji. Na ich podstawie oblicza się odchylenia wyników ze Stacji i Laboratorium od wartości oczekiwanych, co stanowi podstawę oceny poprawności wykonanych analiz. W sieci GAW przyjęte są następujące kryteria oceny poprawności analiz, stanowiące dopuszczalne odchylenie wyników od wartości oczekiwanej:

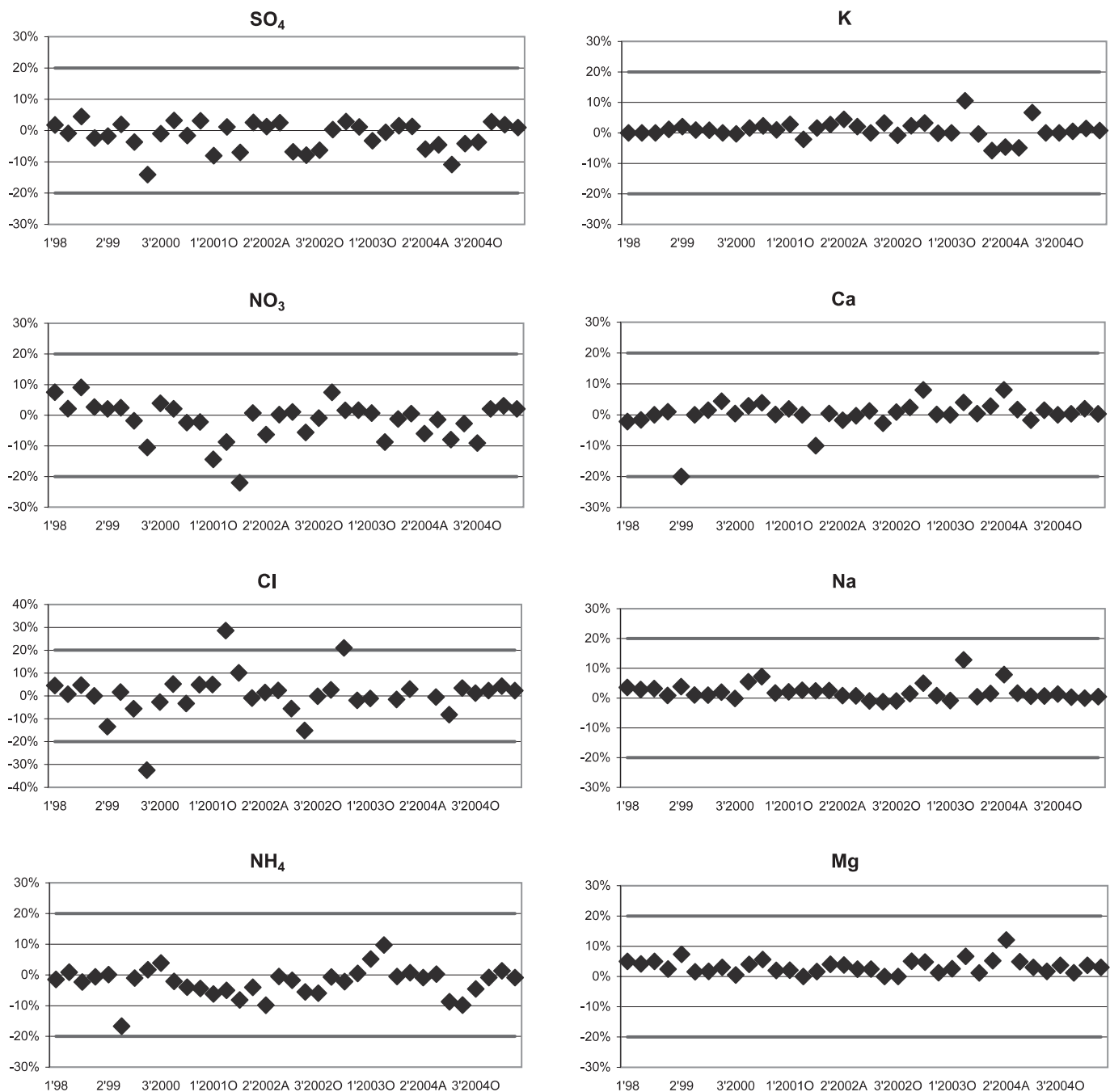
- dla pH ± 0.05 jednostki (w programie EMEP kryterium to złagodzone do ± 0.1 jednostki),
- dla przewodności elektrolitycznej właściwej $\pm 2 \mu\text{S}/\text{cm}$,
- dla głównych jonów $\pm 20\%$.

Poniżej zaprezentowano zestawienie wyników międzylaboratoryjnych badań porównawczych w ramach GAW, uzyskanych na Stacji KMS Puszcz Borecka i w Laboratorium Monitoringu Środowiska IOŚ w okresie 1998-2005. Pokazano odchylenia uzyskanych wyników od wartości oczekiwanych na tle przyjętych kryteriów.

Odchylenia uzyskiwanych na Stacji wyników pomiarów pH od wartości oczekiwanych były zmienne w poszczególnych akcjach i nie zawsze mieściły się w wymaganym przedziale (Ryc. 1). Wyniki świadczą o tym, że pomiary odczynu wód opadowych, charakteryzujących się niską siłą jonową (niską zawartością rozpuszczonych jonów i niską mineralizacją) są jednymi z najtrudniejszych. Mimo bieżącej kontroli wskazań elektrody pH-metrycznej przy użyciu certyfikowanych roztworów buforowych zdarzają się sytuacje, gdy wyniki pomiarów odczynu próbek kontrolnych, zbliżonych charakterem do opadów atmosferycznych nie spełniają wymagań stawianych przez organizatorów międzylaboratoryjnych badań porównawczych. Po niezadowolających wynikach z roku 2003 wymieniono elektrodę pH-metryczną. Podobnie w przypadku przewodności – złe

¹ EMEP – The Cooperative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-range Transmission of Air Pollutants in Europe
 roboczo: European Monitoring and Evaluation Program

² GAW/WMO - Global Atmosphere Watch / World Meteorological Organisation



Ryc. 2. Wyniki uzyskane w Laboratorium Monitoringu Środowiska IOŚ w ramach międzylaboratoryjnych badań porównawczych organizowanych przez GAW

Fig 2. Results obtained at Environmental Monitoring Laboratory during interlaboratory comparisons of analytical methods within GAW/WMO

wyniki porównania w roku 2001 doprowadziły do zakupu nowej sondy.

Tym samym wyniki międzylaboratoryjnych badań porównawczych przyczyniły się do wykrycia błędów pomiarowych, które zostały wyeliminowane w ramach działań korygujących. Po ich wprowadzeniu uzyskano poprawę wyników, widoczną w następnych akcjach.

W Laboratorium Monitoringu Środowiska IOŚ najlepsze wyniki uzyskiwane były w ramach międzylaboratoryjnych badań porównawczych w oznaczaniu kationów w sztucznych opadach (Ryc. 2). Najmniejsze odchylenia wyników od wartości oczekiwanych osiągnęto we wszystkich akcjach dla potasu i sodu. Średnio w okresie 1998-2005 różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi

w Laboratorium a wartościami oczekiwanymi wynosiły 2%, ale bardzo często uzyskiwano wyniki równe wartościom oczekiwanym.

W przypadku anionów zdarzały się większe odchylenia, ale wartości kryterialne były przekraczane sporadycznie. Spośród 106 wyników oznaczeń anionów przekroczenie wartości kryterialnych miało miejsce zaledwie w 4 przypadkach – 3 dla chlorków i 1 dla azotanów. Należy zauważyć, że nie zdarzyło się nigdy, by w danej akcji wyniki uzyskane dla wszystkich trzech analizowanych próbek były niezadowalające. Tym niemniej każdy przypadek uzyskania wyników niezadowalających był przedmiotem analizy i wiązał się z koniecznością przeprowadzenia działań korygujących. Średnie odchylenie wyników uzyskiwanych w Laboratorium w latach 1998-2005 od wartości oczekiwanych wynosi 6% dla chlorków, 5% dla azotanów i 4% dla siarczanów. W ostatniej akcji wyniki uzyskane dla anionów różniły się od wartości oczekiwanych maksymalnie o 3%.

3. Podsumowanie

Wyniki międzylaboratoryjnych badań porównawczych organizowanych w ramach GAW/WMO, w których brała udział Stacja KMS Puszcz Borecka i Laboratorium Monitoringu środowiska IOŚ, upewniają użytkowników danych pomiarowych, że spełniają one przyjęte kryteria jakości. Badania te są również traktowane jako narzędzie do doskonalenia jakości wyników. Każde odchylenie wyników od wartości oczekiwanych większe niż wymagania organizatorów stanowi podstawę do analizy procesu pomiarowego, poszukiwania przyczyn i wprowadzenia działań korygujących. W dalszym ciągu – zarówno Stacja, jak i Laboratorium – będą regularnie uczestniczyć w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych.

4. Literatura

- PN-EN ISO/IEC 17025:2001 *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.*
Polityka Polskiego Centrum Akredytacji *dotycząca wykonywania badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru laboratoriów.*
PCA DA-05 Wydanie 2; 2004.

INTERLABORATORY COMPARISONS OF ANALYTICAL METHODS AS A TOOL FOR QUALITY ASSURANCE/QUALITY CONTROL IN PRECIPITATION CHEMISTRY RESEARCH AT INTEGRATED MONITORING STATION PUSZCZA BORECKA

Summary

Results obtained in the interlaboratory comparisons of analytical methods for precipitation chemistry at Integrated Monitoring Station Puszcz Borecka and Environment Monitoring Laboratory during the period 1998-2005 have been presented. The author has referred to the Polish Centre for Accreditation policy for proficiency testing/interlaboratory comparisons. These comparisons are an important tool for quality assurance/quality control in precipitation chemistry research. They assure that the results meet quality criteria. On the other hand they allow to detect analytical problems and force to correct them.