

# Nyomelem meghatározás vízmintákból – Egy jártassági vizsgálat tapasztalatai

Stefánka Zsolt – Fodor Péter\*

## Bevezetés

Az analitikai laboratóriumok többsége számára napjainkra elengedhetetlen az általuk végzett mérésekhez szükséges akkreditáció megszerzése. Ehhez a 2002. évtől bevezetett akkreditációt szabályozó szabvány [1] alapján rendszeresen részt kell venniük ún. jártassági vizsgálatokon, melyek keretében a napi analitikai gyakorlatban mért mintához hasonló (mintamatrix, meghatározandó elemek és azok koncentráció tartománya) „teszt-mintákat” kell elemezniük. Bár jártassági vizsgálat csak egy része a laboratóriumok minőségügyi rendszerének, de igen fontos része. Nem szabad azonban elfelejteni, hogy a jártassági vizsgálat mellett szükség van a minőségbiztosítás olyan fontos eszközeire, mint a hiteles anyagminták, validált módszerek, megfelelő műszer- és emberállomány illetve a minőség mellett elkötelezett management [2].

A laboratóriumok számára a jártassági vizsgálatokon való rendszeres részvétel nem csak az akkreditáció megszerzése szempontjából fontos, hanem egyfajta állandó ellenőrzési lehetőség a laboratórium vezetőinek a kiadott mérési eredmények megbízhatóságát, valódi értékétől való eltérését illetően. A laboratórium vezetőinek egyrészt igen sok információt adhat a jártassági vizsgálatokon való rendszeres részvétel, pl. milyen a mérési eredmények valódi értéktől való eltérése összehasonlítva az előző jártassági vizsgálat eredményével, milyen a mérési eredmények megbízhatósága összehasonlítva a többi résztvevő laboratóriummal?

Másrészt az Európai Unió gyakorlat is azt mutatja, hogy az eljövendőben az EU egyre növekvő figyelmet fordít az ún. rutin laboratóriumok mérési eredményei megbízhatóságának növelésére. Az ISO Guide 25, az ISO 9000 és az ISO 9001 szerint akkreditált laboratóriumoknak igen erősen ajánlott rendszeres részvétel jártassági vizsgálatokon [3].

Cikkünkben a Szent István Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszéke és a Nemzeti Akkreditációs Testület szervezésében két éve zajló jártassági vizsgálatok 2001. évi eredményeiről kívánunk beszámolni. A vizsgálatban résztvevő laboratóriumok többsége talaj- vagy élelmiszer-vizsgáló laboratórium (1. táblázat), amelyek többek közt nyomelem meghatározásokat végeznek. Jelen vizsgálat szervezésekor a résztvevő laboratóriumok vezetőivel közös megbeszélést tartottunk, melynek során együtt terveztük meg a jártassági vizsgálatot, megegyeztünk a vizsgálat céljában, az elemzendő minta anyagi minőségében. Kiválasztottuk a mérendő elemeket, meghatároztuk azok számát, az elemek koncentráció tartományát [4]. A vizsgálat a laboratóriumok jártasságát volt hivatott ellenőrizni, vízmintát modellező adatokból történő nyomelem meghatározás során.

## Kísérleti módszerek

A mintákat egyeletesen 1000 g·dm<sup>-3</sup> koncentrációjú Merck standard oldatokból úgy készítettük, hogy miután tömegméréssel az egyes elemeket a kívánt koncentrációnak megfelelő mennyiségben bemértük egy 2 dm<sup>3</sup> A-jelű normál lombikba, 20 cm<sup>3</sup> salétromsavat adtunk hozzá, majd jelle töltöttük.

A minták előállításához használt vegyszerek mind alt. tisztaságúak voltak, az ion cserélt vizet Elgacan ioncserélő gyantával állítottuk elő (R > 10 MΩ). Az eredményeket HostonXL és Microsoft Excel programokkal értékeltük ki.

A jártassági vizsgálatok kiértékelésére egyelőre nincs általános érvé-

nyű előírás. A szervezők maguk dönthetik el, hogy a rendelkezésre álló matematika statisztikai módszerek közül melyeket használják [3, 4, 5].

Az egyik legfontosabb paraméter a *valódi érték*, amelynek meghatározására a következő három módszer a leggyakrabban alkalmazott [2]:

1. Ismert mennyiségű meghatározandó elem hozzáadása a mintamatrixhoz, amely nem tartalmazza a meghatározandó elemet.

2. A jártassági vizsgálat résztvevői által elfogadott referencia labor mérését (lehetőleg abszolút vagy visszavezetett módszerrel) tekintjük valódi értéknek.

3. A jártassági vizsgálatban kapott értékek átlagából számítjuk ki a valódi értéket. Ebben az esetben a valódi érték kiszámítása előtt el kell végezni a kiugró adatok elemzését, mert ezek jelentősen befolyásolhatják az átlagértéket.

Mindhárom módszer esetén alapvető követelmény az eredmény visszavezethetősége valamely abszolút mértékrendre. Ezen jártassági vizsgálat során a valódi érték meghatározására alkalmazott abszolút mértékrend a tömegmérés volt, hiszen a minta előállításánál pontosan ismert koncentrációjú, pontosan mért tömegű meghatározandó elemet adtunk a mintához.

A jártassági vizsgálaton résztvevő laborok teljesítményének mérésére az egyik leggyakrabban használt mutató az ún. *z-érték*.

A z-érték az elfogadott érték és a mérési eredmény közötti eltérést méri. Használatának az az alapfeltevése, hogy a z-értékek normális eloszlást mutatnak, melynek középértéke 0 és szórása 1. Az analitikai mérések eredményei így statisztikailag jobban kezelhetők. A z-érték számítása a következő [2]:

$$Z = (X_i - X) / \sigma$$

ahol  $X_i$  a mérési eredmény értéke,  $X$  az elfogadott érték és  $\sigma$  a szórás. A z-érték kiszámításához a szórás meghatározására szintén több módszer elfogadott. A két leggyakrabban használt módszer a következő:

1. A jártassági vizsgálat során kapott összes mérési eredményből számított szórás. Ilyenkor előzőleg el kell végezni a kiugró adatok statisztikai szűrését, mert ezek nagymértékben növelhetik a szórást, ezzel meghamisítva a vizsgálat eredményét.

2. Az elvégzett vizsgálatra, az alkalmazott analitikai módszerre, és a mérendő elemek koncentráció-tartományára jellemző szórás érték, amely az adott vizsgálati feltételek mellett elfogadható szórás értéket jelent.

A kiértékeléskor a 2. pontban leírt módszer szerint határoztuk meg a szórás értékét, amely – figyelembe véve a fent említett vizsgálati paramétereket, különös tekintettel a mérendő elemek koncentrációjára – az elfogadott érték 5 százaléka volt.

Ezek után a laboratóriumokat három kategóriába soroltuk, a kapott z-értékek abszolút értékei szerint:

$ z  < 2$	megfelelt
$2 \leq  z  \leq 3$	kérdőjeles
$ z  > 3$	nem felelt meg

A laboratóriumok számára szintén fontos információ a *valódi értéktől való eltérés*. Ezzel lehet legegyszerűbben kifejezni a jártassági vizsgálaton résztvevő teljesítményét. Ezért a z-értéken túlmenően ezt az értéket is kiszámítottuk, az alábbi képlet segítségével:

$$D = |X_i - X|$$

ahol  $D$  az eltérés a valódi értéktől,  $X_i$  a mérési eredmény értéke,  $X$  a valódi érték.

\* Szt. István Egyetem, Alkalmazott Kémia Tanszék, 1118 Bp. Villányi út 35., e-mail: stefanka@omega.kee.hu

## 1. táblázat.

A jártassági vizsgálatban résztvevő laboratóriumok névjegyzéke (a sorrend nem egyezik meg a későbbi ábrákon látható laborszámokkal), illetve a vizsgálatban mért elemek (kereszttel jelezve) és azok koncentrációjának valódi-értéke

		As	Ca	Cu	Fe	Hg	K	Mg	Mn	Na	Pb	Sn	Zn	Ni	Cr	Cd
Mérendő elem koncentrációja, g.dm <sup>-3</sup>	QC3	0,8	21,0	2,5	10,0	0,4	83,0	5,0	3,00	82,0	1,1	1,2	10,0	5,0	3,5	5,0
	QC4	0,8	4,2	0,5	2,0	0,4	16,5	1,0	0,6	16,5	0,2	0,2	1,8	0,9	0,7	1,0
<b>Résztvevő laborok</b>																
Veszprémi Egyetem, Analitikai Kémia Tanszék																
TVK Rt. Kutatóközpont																
Bács-Kiskun Megyei NTÁ Talajvizsgáló Lab.																
Hajdú-Bihar Megyei NTÁ Talajvizsgáló Lab.																
Fejér Megyei NTÁ																
ÁNTSZ Győr-Moson-Sopron Megyei Intézete																
Vas Megyei NTÁ																
Jász-Nagykun-Szolnok Megyei NTÁ																
Magyar Állami Földtani Intézet																
ÁNTSZ Zala Megyei Intézete, Lab. Osztály																
Bács-ÁG Kft., Mezőgazd. Vizsg. És Termékmin. Lab.																
BFNTÁ																
ÁNTSZ Fejér megyei Intézete																
OMMI, Központi Laboratórium																
Észak Zalai Víz- és Csatornamű Rt., Közp. Lab.																
Szent István Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszék																

## Eredmények és értékelésük

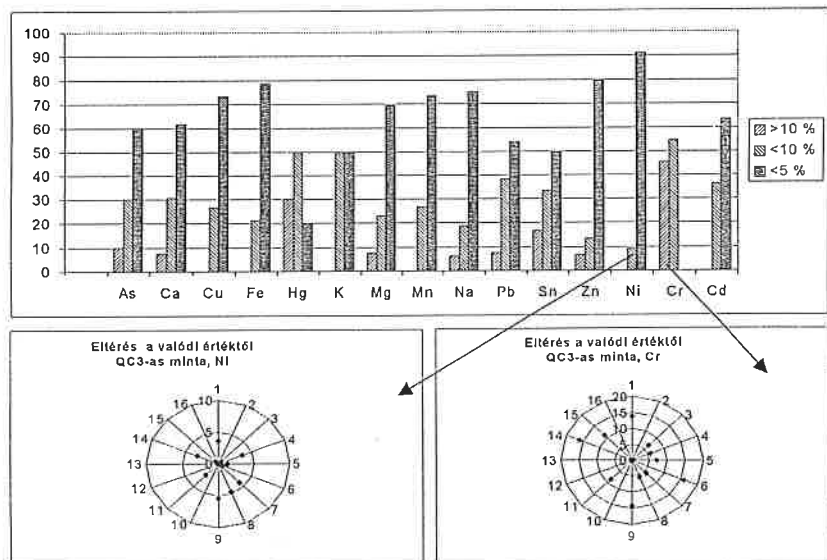
A minta a napi analitikai gyakorlatban gyakran elemzendő 15 elemet tartalmazta különböző koncentrációban. Az elemek koncentrációit úgy választottuk ki, hogy jól mérhető tartományba essenek. (A laborok által alkalmazott analitikai módszer a meghatározandó elemek többségénél induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria volt.) A laborok maguk választották ki, mely elemekre végzik el a meghatározást. A mintasorozatok két különböző koncentráció-tartományt öleltek át. A QC3 jelű mintasorozat 0,2 – 100 mg.dm<sup>-3</sup>, a QC4 jelű 0,2 – 20 mg.dm<sup>-3</sup> koncentráció-tartományban tartalmazta az egyes elemeket (1. táblázat). A legtöbb laboratórium által elemzett elemek közé tartozik a nátrium, a kálium, a réz és a cink; ezeket egy kivételtől eltekintve mindegyik laboratórium elemezte. A legkevesebb eredmény a minták óntartalmáról érkezett, az összes laboratóriumnak kevesebb, mint a fele határozta meg az ónt a mintákból.

### Eltérés a valódi értéktől

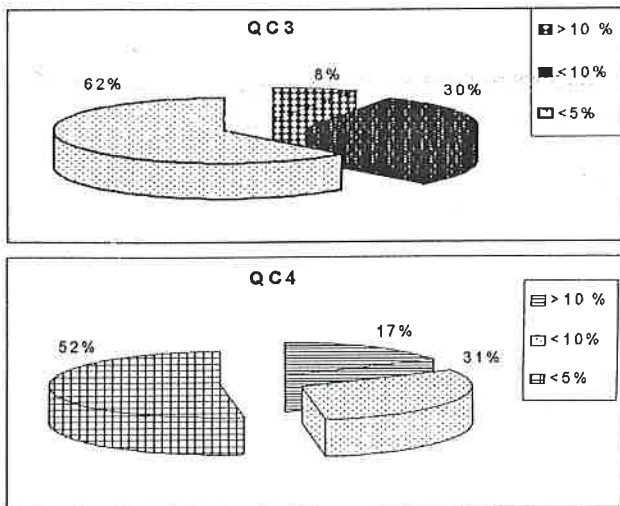
Az 1. ábrán az egyes mért elemek valódi értéktől való eltérése látható. Két elemre kapott eredményeket laboratóriumokra lebontva is bemutatjuk. A két elem, a króm és nikkel, jól jellemzi a beérkezett eredmények két végétét. Bár a vizsgálat során csak oldatokat elemeztek, és az elemek koncentrációi is a jól mérhető tartományba estek, mégis néhány elem esetében igen jelentős eltérést figyelhattunk meg, amely akár a 15%-ot is meghaladhatja; ilyen elem pl. a króm (1. ábra, jobb alsó kép). Egyes elem esetében (pl. higany) az összes mérésnek a 30%-a is a valódi értéktől 10%-nál nagyobb eltérést mutatott, de az elemek 80%-ánál a valódi értéktől 10%-nál nagyobb eltérés aránya kisebb 10%-nál (1. ábra, felső kép). A nikkel jó példája annak, hogy a mérések jelentős számában szinte mindegyik laboratóriumban 10%-nál kisebb eltéréssel mértek (1. ábra, bal alsó kép).

Az eredmények értékelése során a valódi

értéktől való eltérés összesített adatait mind a QC3 mind a QC4 jelű mintára kiszámítottuk (2. ábra). A QC3 jelű minta esetén, amely nagyobb koncentrációban tartalmazta a meghatározandó elemeket, az összes mérés mindössze 8 százaléknál volt a valódi értéktől 10%-nál nagyobb az eltérés. Az összes mérés 62%-a volt 5%-nál nagyobb pontosságú. A QC4 jelzésű mintánál a mérések 83%-a mutatott 10 százaléknál kisebb eltérést az elfogadott értéktől, és ezeknek is több mint a fele 5%-on belüli eltéréssé volt. Ez igen jó eredménynek számít jártassági vizsgálatnál, ahol nemcsak az egyes laboratóriumok által használt analitikai technikák különböznek egymástól (pl. FAAS, HG-AAS, ICP-AES), hanem a kalibrálási módszerek is eltérőek (pl. analitikai mérőgörbe meghatározásakor felvett mérési pontok száma, belső standard használata, párhuzamos mérések száma), amely paraméterek különböző volta mind növelheti az eltérést az egyes eredmények között.



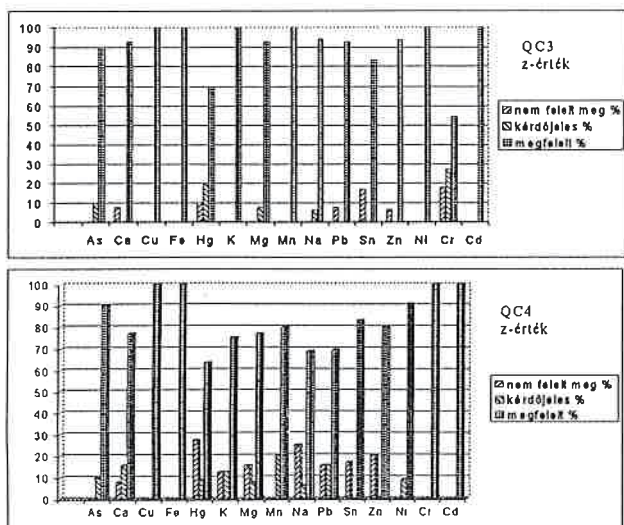
1. ábra. Az egyes elemek meghatározásainak eltérése a valódi értéktől. A króm illetve a nikkel elemekre laboratóriumokra lebontva láthatók az eredmények.



2. ábra. Eltérés a valódi értéktől, összesített eredmények

## A z-érték

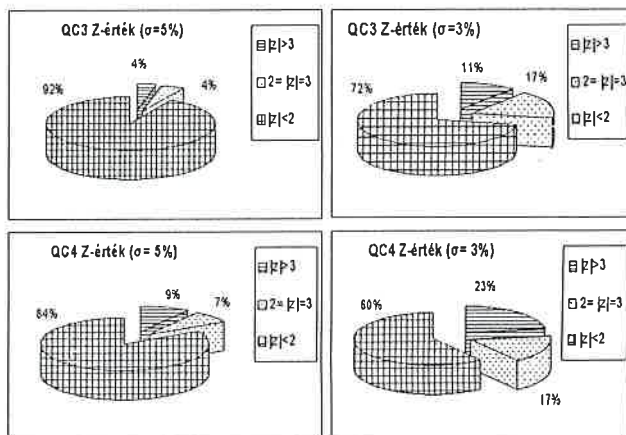
Jártassági vizsgálatokban a résztvevő laboratóriumok teljesítményének mérésére általánosan használt mutató az ún. z-érték, ennek megoszlását mutatja mind a két mintasorozatra a 3. ábra. A z-értékeket elemek szerint csoportosítottuk. A z-érték kiszámításakor a szórás a valódi érték 5 százalékában határozott meg. A QC3 jelzésű mintánál különösen „problémás elemnek” bizonyult az ón illetve a króm a 16,7 illetve a 18,2%-os „nem felelt meg” minősítéssel (a valódi értékek az ábrán nincsenek feltüntetve). Ugyanakkor a kálium, a mangán, a kadmium, a nikkel, a réz és a vas valamennyi mérése belül volt a  $|z| < 2$  elfogadási határon. A QC4 jelzésű mintánál azt vártuk, hogy a króm esetében még magasabb százalékban esnek a mérések a „nem felelt meg” kategóriába, hiszen ugyanolyan mátrixban kellett a laboratóriumoknak alacsonyabb koncentrációjú krómot meghatározni. Ezzel ellentétben az összes mérés „megfelelt” minősítést kapott, ami azt jelezheti, hogy a megfelelés ebben az esetben nem koncentráció-függő. Például a kadmium, a réz és a vas a kisebb koncentráció-tartományban is igen jól mérhető elemeknek bizonyultak, minden mérési eredmény a „megfelelt” kategóriába esett.



3. ábra. Az egyes elemek méréseinek z-értékei

A 4. ábrán a QC3 és QC4 minták összes mérési eredményének z-értékét hasonlítottuk össze. Két különböző szóráshoz ( $\sigma = 5\%$  és  $\sigma = 3\%$ ) is kiszámítottuk a z-értéket. A QC3 minta 5 százalékos szóráshoz

tartozó z-értékei közül az összes eredmény mindössze 4 százaléka volt a  $|z| > 3$  határon túl, ami nagyon jó eredménynek számít. A  $\sigma = 3\%$  (amely nagyon szigorú követelmény) z-értékeinek is csupán a 11 százaléka esett a „nem felelt meg” kategóriába.



4. ábra. Összesített z-értékek  $\sigma = 5$  illetve 3 százalékos szóráshoz

A QC4 jelű minta esetén természetesen ennél nagyobb arányú volt a „nem felelt meg” mérések száma, lévén hogy ebben az esetben kisebb koncentrációban voltak jelen a mintában a meghatározandó elemek, de még így is a QC4 minta esetén természetesen ennél nagyobb „megfelelt” minősítést kapott.

## Összefoglalás

Munkánkban a Szent István Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszéke és a Nemzeti Akkreditációs Testület szervezésében 2001-ben lezajlott jártassági vizsgálat eredményéről számoltunk be. A vizsgálat tárgya a laboratóriumok jártasságának ellenőrzése vízmintát modellező oldatokból történő nyomelem meghatározás során.

A minták két különböző koncentráció-tartományban (QC3 jelű mintasorozat 0,2 – 100 mg.dm<sup>-3</sup>, és QC4 jelű 0,2 – 20 mg.dm<sup>-3</sup>) tartalmazták az elemzendő elemeket. Az eredményeket a valódi értéktől való eltérés és z-érték alapján értékeltük ki. Mindkét módszerrel jó eredményeket kaptunk; a „nem felelt meg” kategória az összes mérést tekintve csak a QC4 minta elfogadott értéktől való eltérése esetén volt 10 százaléknál nagyobb.

A közeljövőben tervezzük egy hasonlóan vizes oldatból történő szintén fémmeghatározáson alapuló jártassági vizsgálat lebonyolítását, de az elemek koncentrációi az ICP-AES technika kimutatási határa közelében lesznek. A későbbiekben egy, már komolyabb minta-előkészítést igénylő, szilárd mintákon alapuló jártassági vizsgálat szervezését is tervezzük.

## Irodalom

1. MSZ EN ISO/IEC 17025:2001
2. EURACHEM guide on selection, use and interpretation of proficiency testing schemes by laboratories, Edition 1.0-2000
3. ISO/IEC Guide 43 – Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies, 2<sup>nd</sup> edition 1997 (Part 2)
4. ISO/IEC Guide 43 – Development and operation of proficiency testing schemes, 2<sup>nd</sup> edition 1997 (Part 1)
5. Tholen D. W., Accred. Qual. Assur., 3, 362, 1998