

MICHAŁ DROBNIK, TERESA LATOUR

MODYFIKACJA ORAZ WALIDACJA SPEKTROFOTOMETRYCZNEJ  
METODY OZNACZANIA ŚLADOWYCH ILOŚCI ANTYMONU  
W RÓŻNEGO TYPU WODACH MINERALNYCH

MODIFICATION AND VALIDATION OF THE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD  
OF TRACE AMOUNTS OF ANTIMONY DETERMINATION IN MINERAL WATERS  
OF DIFFERENT TYPES

Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych  
Państwowy Zakład Higieny  
60-821 Poznań, ul. Słowackiego 8/10  
Kierownik: dr *T. Latour*

*Przedmiotem badań było przystosowanie spektrofotometrycznej metody oznaczania antymonu, (opartej na reakcji barwnej z rodaminą B) w różnego rodzaju wodach mineralnych przeznaczonych do picia. Przeprowadzono walidację procedury analitycznej określając jej: precyzję, dokładność, czułość, oznaczalność oraz liniowość.*

WSTĘP

Podstawą systemu kontroli jakości wody do picia są ustalane normy jakościowe oraz odpowiednio dobrane techniki analityczne pozwalające wykrywać i oznaczać normowane substancje na wymaganym poziomie. Normatywy krajowe, dyrektywy krajów członkowskich UE i kryteria zdrowotne Światowej Organizacji Zdrowia wśród wskaźników określających jakość wody przeznaczonej do konsumpcji dla ludzi wymieniają również antymon.

*Kabata-Pendias* i inni [1, 7, 10], uwzględniając zagrożenia związane z antropogenicznymi zanieczyszczeniami, zaliczają antymon do mikroskładników o bardzo wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia dla środowiska biologicznego z uwagi na jego bioakumulację z wód. Z badań toksykologicznych wynika, że pierwiastek ten wpływa w różnym stopniu niekorzystnie na organizm ludzki zwłaszcza na przewód pokarmowy, a także układy: krążenia, moczowy, krwiotwórczy [6, 8, 9, 21].

Dopuszczalna przez WHO jako bezpieczna dla zdrowia, zawartość antymonu w wodzie do picia wynosi 0,005 mg/dm<sup>3</sup> [5]. Taka wartość NDS (najwyższego dopuszczalnego stężenia) dla tego pierwiastka obowiązuje również w Polsce. W myśl Rozporządzeń Ministra Zdrowia z 2000 r., zawartość antymonu jest limitowana zarówno w wodzie do picia i na potrzeby gospodarcze [17] jak też w naturalnych wodach mineralnych lub źródłanych oraz w wodach stołowych w opakowaniach jednostkowych [18].

W zależności od przewidywanych stężeń do oznaczania antymonu stosowane są różne techniki analityczne: miareczkowa, kolorymetryczna, chromatografia gazowa lub cieczkowa, ASA. Są one poprzedzone wstępnym oddzielaniem antymonu lub usuwaniem czynników przeszkadzających (metody: strąceniowa, ekstrakcyjna, wymiana jonowa, destylacja) [11]. Kontrola tego pierwiastka w badaniu wód, zwłaszcza o bardzo zróżnicowanej i niekiedy znacznej mineralizacji wymaga stosowania odpowiednio czulej i selektywnej metody oznaczania. W załączniku nr 5 do ww. rozporządzenia [17] oraz normach europejskich zaleca się oznaczanie antymonu w wodach metodą spektrometrii UV/VIS.

Przedmiotem opisanych poniżej badań było:

- zmodyfikowanie spektrofotometrycznej metody oznaczania antymonu (opublikowanej w Polskiej Normie [12]), umożliwiające oznaczanie tego pierwiastka w różnych wodach mineralnych przeznaczonych do konsumpcji;
- przeprowadzenie walidacji, tj. wykazanie wiarygodności stosowanej procedury analitycznej przez ocenę jej liniowości, czułości, dokładności, precyzji i granicy oznaczalności.

## MATERIAŁ I METODY

### Zasada metody

W kolorymetrycznych metodach oznaczania antymonu wykorzystuje się głównie zdolność do tworzenia kompleksów asocjacyjnych (par jonowych) między  $[SbCl_6]^-$  a barwnikami zasadowymi.

Metoda UV/VIS przedstawiona w Polskich Normach, oparta jest na reakcji z zasadowym barwnikiem ksantonowym – rodaminą B. Elektroujemny kompleks chlorkowy antymonu (V) tworzy z ww. barwnikiem trudno rozpuszczalny w wodzie kompleks asocjacyjny  $[Rod.][SbCl_6]$ , który ekstrahuje się eterem izopropylowym.

Do utlenienia Sb(III) do Sb(V) stosuje się w omawianej metodzie siarczan cerowy, który utlenia Sb(III) ilościowo i szybko w środowisku 6 NHCl już na zimno. Ponieważ nadmiar ceru (IV) mógłby utleniać rodaminę B, redukuje się go za pomocą hydroksylaminy, która w tych warunkach nie redukuje antymonu (V).

### Uwarunkowania doboru metody oznaczania Sb w wodach naturalnych

Z danych piśmiennictwa [11] wynika, że:

- a) oznaczenie antymonu tą metodą utrudniają metale: Au(III), Tl(III), Ga(III) i Fe(III), których kompleksy chlorkowe dają podobne reakcje z rodaminą B;
- b) Gal i żelazo mogą być oddzielone od antymonu ekstrakcyjnie w postaci kompleksów chlorkowych: chlorkowy kompleks żelaza (III) nie ekstrahuje się eterem izopropylowym ze środowiska 1,5 – 2 NHCl, z którego dobrze ekstrahuje się chlorkowy kompleks antymonu (V).
- c) kompleks asocjacyjny rodamina B/antymon jest ekstrahowany przez eter izopropylowy z roztworów 1–10 N kwasu solnego a najwyższy procent ekstrakcji tego kompleksu (ok. 99%) uzyskuje się przy stężeniu 5–7 N HCl. Przy ekstrakcji Sb(V) z 2 N HCl procent ekstrakcji spada do 94%, lecz taki układ jest wykorzystywany w praktyce – nie ekstrahuje się Fe(III).

Spośród wymienionych pierwiastków w naturalnych wodach występuje żelazo, (jego zawartość może być bardzo zróżnicowana, od ułamka do kilkudziesięciu miligramów w 1 dm<sup>3</sup>).

W naturalnych wodach mineralnych, naturalnych wodach źródłanych oraz wodach stołowych w opakowaniach jednostkowych najwyższa zawartość  $Fe^{2+/3+}$  wynosi najczęściej < 0,5 mg/dm<sup>3</sup>. W wodzie do picia nie powinna przekraczać 0,2 mg/dm<sup>3</sup>. Wody naturalne czerpane z ujęcia

mogą zawierać żelazo w większym stężeniu i są przed butelkowaniem lub przesyłką do sieci wodociągowej odżelaziane [3]. W badaniu wód surowych, przed oznaczaniem antymonu należy zastosować procedurę podaną w PN [12].

#### **Modyfikacja metodyki oznaczania antymonu w wodzie opisanej w PN**

Dokonane w metodyce zmiany, mające na celu zwiększenie oznaczalności z wartości  $0,01 \text{ mg/dm}^3$  do  $0,005 \text{ mg/dm}^3$  polegały na:

- 1) zastosowaniu w początkowej fazie oznaczania zamiast  $30 \text{ cm}^3$  HCl(1+1) samego  $\text{HCL}_{d=1,19}$  w ilości  $15 \text{ cm}^3$ ;
- 2) po zastosowaniu chlorowodoru hydroksylaminy – a przed ekstrakcją eterem izopropylowym nie dodawano do reagentów  $60 \text{ cm}^3$  wody dejonizowanej. W rezultacie zmniejszenia (o 63%) objętości reagentów w fazie wodnej, wzrasta wydajność procesu dwustopniowej ekstrakcji kompleksu  $[\text{Rod}][\text{SbCl}_6]$  [2].

#### **Odczynniki i aparatura**

W badaniu zastosowano odczynniki cz.d.a. firmy Fluka. Do przygotowania podstawowych roztworów i rozcieńczeń stosowano wodę dejonizowaną uzyskaną za pomocą aparatu typu KB-5522 DW firmy Cobraid-Aqua (średnie przewodnictwo właściwe tej wody wynosiło  $1,875 \pm 0,578 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Pomiary ekstynkcyj dokonywano za pomocą spektrofotometru typu Spekol-220 przy  $\lambda=552 \text{ nm}$ , szerokości pasma  $3 \text{ nm}$ , w kuwetach o grubości warstwy absorbującej  $2,0 \text{ cm}$ .

#### **Wykonanie oznaczeń**

Oznaczenie antymonu w badanej wodzie oraz sporządzenie krzywej wzorcowej wykonano wg opisanej [12] procedury analitycznej z uwzględnieniem modyfikacji przedstawionych powyżej w pkt. 1 i 2.

W odpowiednio utrwalonych próbach badanych wód mineralnych, przed oznaczeniem omawianego pierwiastka, w celu sprawdzenia obecności związków organicznych przeszkadzających w analizie Sb, oznaczano chemiczne zapotrzebowanie tlenu (utlenialność) metodą miareczkową z nadmanganianem potasowym (metoda badań ChZT zalecana w Rozp. [16]) a określoną w PN-85/C-04578/02 [13].

Walidację metody oznaczeń śladów antymonu w wodzie przeprowadzono na wzbogaconych próbkach wody dejonizowanej, w zakresie stężeń analitu od  $1,0$  do  $15,0 \mu\text{g/dm}^3$  oraz w próbkach kontrolnych (woda dejonizowana) traktowanych jako próbki odniesienia.

Sprawdzenia i weryfikacji hipotez statystycznych dokonano za pomocą testu *F-Snedecora*, *Q-Dixona* oraz *t-Studenta*.

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

#### **Parametry funkcji regresji określające cechy charakterystyczne metody badawczej w analizie instrumentalnej**

W celu określenia przydatności badanej procedury analitycznej do oznaczania zawartości antymonu w wodach mineralnych poddano ją procesowi walidacji [4, 20]. Zgodnie z wymaganymi kryteriami dotyczącymi optymalnego zakresu walidacji metod badawczych stosowanych w chemii analitycznej [14–16], określono: precyzję, liniowość, dokładność, oznaczalność, czułość a także niepewność pomiaru.

#### **Określenie zakresu roboczego, czułości, liniowości**

W ilościowej analizie instrumentalnej funkcja regresji charakteryzująca zakres roboczy, w którym można osiągnąć akceptowalną poprawność i precyzję, odpowiada tzw. krzywej wzorcowania. Zgodnie z zaleceniami normy ISO 8466:1990 krzywą tę wyzna-

czono na podstawie wyników analiz 9 wzorców o zawartościach antymonu od 1,0 do 15,0  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , przy 10-krotnym powtórzeniu oznaczeń każdego z wzorców. Zakres taki zastosowano w celu sprawdzenia warunków liniowości badanej metody, spełnionych w zalecanym przedziale stężeń 20% do 300% spodziewanej zawartości tj. równej NDS analitu w próbce.

Sprawdzono jednorodność wariancji dla najniższego i najwyższego zakresu stężenia roboczego 1,5 ÷ 15,0  $\mu\text{gSb}/\text{dm}^3$ , stosując test *F-Snedecora* o identyczności dwóch wariancji na poziomie istotności  $\alpha=0,05$ .

Z uwagi na liczbowo różne wariancje (co wynika z proporcji sygnału do stężenia wzorca) posłużono się wartościami względnymi – współczynnikami zmienności wynoszącymi dla tych stężeń odpowiednio 12,45% oraz 10,04%. Uzyskaną wartość porównano z wartością krytyczną  $F_{\alpha (n-1)(n-2)}$  odczytaną z tablic (rozkład *F-Snedecora*). Stwierdzono, że

$$F_{\text{obl}} (=1,5377) < F_{\text{kryt.}} (0,05;9;9) (=2,97)$$

co potwierdza hipotezę zerową o braku istotnych różnic. Nie ma zatem podstaw do odrzucenia hipotezy o możliwości przedstawienia danych doświadczalnych linią prostą.

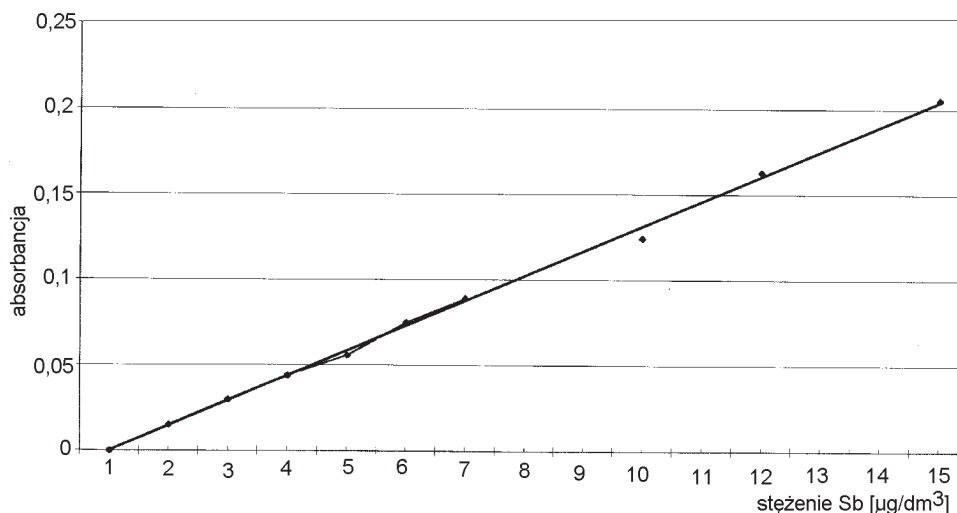
Wyznaczono równanie krzywej wzorcowej  $y = a + bx$  gdzie:  $y$  – absorbancja,  $x$  – stężenie oznaczanego analitu oraz „a” i „b” – parametry równania [19].

Obliczono: parametry „a” i „b” krzywej kalibracyjnej metodą najmniejszych kwadratów oraz wartość współczynnika korelacji liniowej  $r$ . Sprawdzono istotność stałych „a” oraz „b”, porównując obliczone wartości  $t$  z tabelarycznymi wartościami dystrybuanty rozkładu  $t$  – *Studenta* ( $t_{\text{kryt.}}(\alpha, f)$ ) dla stopni swobody  $f = n-2$  i poziomu istotności  $\alpha = 0,05$ . Jest to poziom przyjęty w praktyce laboratoryjnej dla testowania hipotez dla próbki o dużej liczebności. Wartość parametrów równania kalibracji, ich odchyłek standardowych  $S_a$  i  $S_b$ , rozkładu  $t$ -*Studenta*  $t$ - $V_a$  i  $t_b$  oraz wartość współczynnika korelacji liniowej zestawiono poniżej.

a	$S_a$	b	$S_b$	r	$t_a$	$t_b$	$t_{\alpha, f}$	$t - t_{\alpha, f}$
-0,0158	0,0109	0,0724	0,0107	0,9995	1,4495	6,7395	2,36	$t_a < t_{\alpha, f}$ $t_b > t_{\alpha, f}$

Wartość współczynnika korelacji „r” (charakteryzującego ilościowo wzajemną zależność między obu zmiennymi) oraz wartości statystyki rozkładu  $t$ -*Studenta*, gdzie  $|t_{\text{obl}}| > t_{\text{kryt.}}$  świadczą, że zależność liniowa między badanymi zmiennymi jest prawidłowa. Zależność absorbancji od stężenia antymonu we wzbogaconych próbkach wody dejonizowanej przedstawia ryc. 1.

Z przeprowadzonego testowania istotności współczynników nachylenia „b” i przesunięcia „a” funkcji opisującej prostoliniową krzywą wzorcowania wynika, że wartość współczynnika jej nachylenia, (będąca miarą czułości metody), jest statystycznie znamienna; natomiast wartość „a” (przy  $|t_a| < t_{\alpha, f}|$ ) jest nieistotna. Przedziały ufności dla „a” i „b”, charakteryzujące niepewność ich szacowania wynoszą:  $\Delta b=0,0253$  oraz  $\Delta a=0,0257$ .



Ryc. 1. Zależność absorbancji od zawartości antymonu we wzbogaconych próbkach wody dejonizowanej.

Absorbancy versus the content of antimony in the enriched samples of deionised water.

### Określenie precyzji

Do określenia precyzji badanej metody spektrofotometrycznego oznaczania antymonu w wodzie, wykorzystano 15 modelowych próbek wody dejonizowanej wzbogaconej jonami tego pierwiastka w stężeniu wynoszącym  $5,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

Przed statystyczną interpretacją wyników, w celu wykrycia i eliminacji wyników wątpliwych, zbadano rozbieżność wyników za pomocą testu *Q-Dixona*.

Stwierdzono, że żadna z otrzymanych wartości pomiarowych nie odbiega od pozostałych wyników. Otrzymana nierówność

$$Q_{\text{obl}}=0,4000 < Q_{\text{kryt.}}(0,05;15) (=0,565)$$

świadczy o niewystępowaniu błędów grubych.

Obliczone parametry opisujące precyzję metody: średnią arytmetyczną wyników oznaczeń ( $x_{\text{sr}}$ ); odchylenie standardowe pojedynczego wyniku (S); odchylenie standardowe średniej arytmetycznej ( $S_{x_{\text{sr}}}$ ); wariancję ( $S^2$ ); przedział ufności wartości średniej ( $\mu$ ); współczynnik zmienności ( $W_z$ ) – zestawiono poniżej.

$x_{\text{sr}}$	S	$S_{x_{\text{sr}}}$	$S^2$	$\mu$	$W_z$ [%]
4,85	0,2299	0,0594	0,0529	$4,85 \pm 0,13$	4,74

Przyjmując poziom prawdopodobieństwa 95% każdy pojedynczy wynik oznaczenia powinien znajdować się w przedziale  $x = x_{\text{sr}} \pm 2S$  tzn.  $x \in (4,79 - 5,31)$ .

### Określenie dokładności

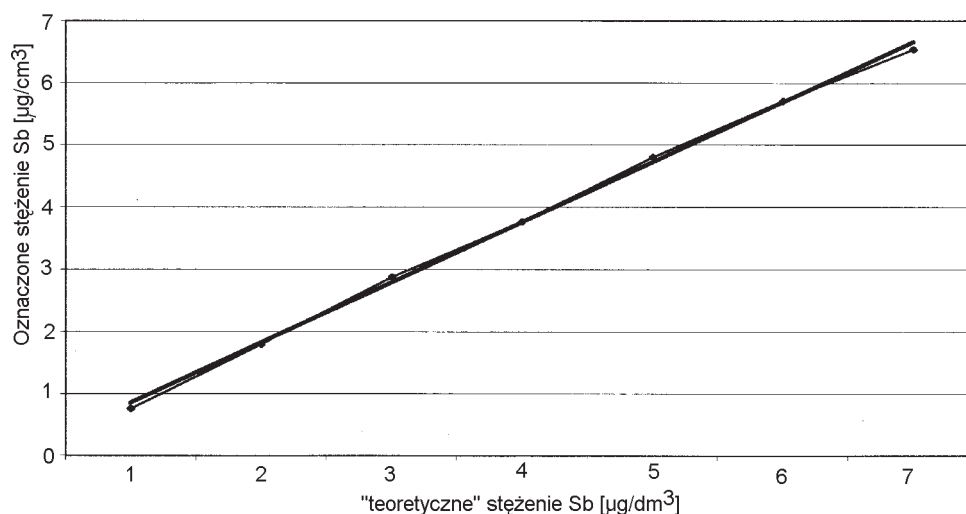
Dokładność badanej metody analitycznej wyznaczono badając odzysk antymonu z modelowych próbek wody dejonizowanej na pięciu poziomach wzbogacenia. Ilość

oznaczanego pierwiastka wynosiła 60%, 80%, 100%, 120% i 140% zawartości deklarowanej. W roztworach tych wykonano po 6 oznaczeń zawartości antymonu na każdym poziomie wzbogacenia. Dane charakteryzujące dokładność jego oznaczania zestawiono w tabeli I.

Tabela I. Dane charakteryzujące dokładność badanej metody spektrofotometrycznego oznaczania antymonu we wzbogaconych próbkach wody dejonizowanej  
Data characterising the accuracy of the procedure proposed of spectrophotometric determination of antimony in the enriched samples of water

Poziom wzbogacenia	Zawartość antymonu [ $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ]		Odzysk [%] $\bar{x}_r \pm S$	Wsp. zmienności $W_z$ [%]
	„teoretyczna”	„oznaczona”		
1	3,00 (60%)	$2,88 \pm 0,33$	$95,33 \pm 7,33$	7,69
2	4,00 (80%)	$3,77 \pm 0,25$	$93,57 \pm 6,03$	6,44
3	5,00 (100%)	$4,80 \pm 0,13$	$93,88 \pm 3,54$	3,77
4	6,00 (120%)	$5,71 \pm 0,31$	$94,17 \pm 5,30$	5,63
5	7,00 (140%)	$6,54 \pm 0,28$	$92,46 \pm 5,17$	5,59

Zależność stężenia analitu „oznaczonego” od jego „teoretycznej” zawartości we wzbogaconych próbkach wody przedstawiono na ryc. 2. Obliczone równanie regresji charakteryzujące dokładność metody przyjmuje postać  $y = 0,110 + 0,926 x$ , gdzie:  $r = 0,9994$ ;  $S_a = 0,0155$ ;  $S_b = 0,0243$ .



Ryc. 2. Zależność stężenia antymonu oznaczonego od jego teoretycznej ilości we wzbogaconych próbkach wody.

The concentration of antimony determined by the procedure proposed versus its theoretical amount in the enriched samples of water.

Na podstawie weryfikacji hipotezy o istotności współczynników „a” i „b” powyższego równania stwierdzono, że wartości tych współczynników są statystycznie istotne. Przedziały ufności parametrów równania regresji odzysku antymonu wynoszą  $a = 0,078 \div 0,142$ ;  $b = 0,876 \div 0,976$ .

Tabela II.

Na podstawie wykonanych pomiarów i obliczeń można stwierdzić, że zastosowana procedura analityczna obciążona jest błędem systematycznym, który w praktyce laboratoryjnej najczęściej związany jest z niepełnym odzyskiem badanego składnika z danej matrycy.

Celem określenia wpływu „rzeczywistej” matrycy na wielkość odzysku, zastosowano metodę tzw. dodatków, w próbkach czterech wód przedstawionych w tabeli II. Wg klasyfikacji balneochemicznej [22] były to wody wodorowęglanowo-sodowo-wapniowo-magnezowe, które różniły się mineralizacją ogólną (od 235,65 do 2117,73 mg/dm<sup>3</sup>), stosunkiem stężeń podstawowych składników, wartością odczynu (pH w granicach 5,95 – 7,80). W badanych wodach mineralnych, związki organiczne wyrażone jako utlenialność występowały w ilościach od 0,6 do 1,4 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> tj. w takich, dla których nie było potrzeby (zgodnie z tokiem analitycznym opisanym w PN) przeprowadzenia procesu mineralizacji próbek. Zawartość żelaza w wodzie źródłanej była mniejsza od 0,01 mg/dm<sup>3</sup>, a w wodzie nisko-, średnio- i wysokozmineralizowanej wynosiła odpowiednio 0,35; 0,10 i 0,06 mg Fe<sup>2+/3+</sup>/dm<sup>3</sup>.

Określono współczynniki odzysku dla zakresu roboczego 3–7 µgSb/dm<sup>3</sup> obliczając średnią wartość odzysku, wariancję, współ. zmienności i odchylenie standardowe oraz określono statystyczną istotność różnic między skrajnymi średnimi, za pomocą testu *Studenta* ( $\alpha=0,05$ ).

Z uwagi na różnice statystycznie znamienne, zawężono zakres roboczy i wyznaczono współczynnik odzysku dla wybranego stężenia bliskiego oznaczanej w próbce wartości maksymalnej (wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia). Obliczony współczynnik odzysku dla badanych wód mineralnych wahał się w granicach od 111,24% do 118,62%, średnio 115,96% i tę wartość należy uwzględnić w końcowym obliczaniu wyniku oznaczania.

## WNIOSKI

1. Na podstawie walidacji opisanej procedury analitycznej oznaczania antymonu stwierdzono, że metoda spektrofotometryczna jest obciążona błędem systematycznym.
2. Eliminacja błędu systematycznego poprzez wprowadzenie oznaczonego doświadczalnie tzw. współczynnika korygującego pozwala na zastosowanie proponowanej procedury analitycznej do oznaczania stężenia antymonu w różnego typu wodach mineralnych na poziomie normy dla tego pierwiastka tj.  $\leq 0,005$  mg/dm<sup>3</sup>.

M. Drobnik, T. Latour

## MODIFICATION AND VALIDATION OF THE SPECTROPHOTOMETRIC METHOD OF TRACE AMOUNTS OF ANTIMONY DETERMINATION IN MINERAL WATERS OF DIFFERENT TYPES

### Summary

In order to improve limit of determination, a modification of the analytical procedure for spectrophotometric determination of antimony in water recommended by Polish Standards has been proposed. The modified procedure was validated on the basis of the analytical studies of samples of deionised water enriched in different amounts of the analyte, and its precision, limit of determination, sensitivity, accuracy and linearity range were established. A correction describing the effect of the matrix, determined on the basis of analyses of four types of mineral water



differing in the degree of total mineralisation and chemical composition, and allowing the use of the procedure proposed for determination of antimony at the level of  $\leq 0.005 \text{ mg/dm}^3$ , has been derived.

#### PIŚMIENNICTWO

1. *Bowen H.J.M.*: Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London, 1979, 333–340.
2. *Brdicka R.*: Podstawy chemii fizycznej. PWN, Wyd. I, Poznań, 1969.
3. *Czajkowski M., Duliński W.*: Usuwanie żelaza i manganu z naturalnych wód mineralnych przeznaczonych do butelkowania. Wody mineralne i napoje. „Źródło” Krajowa Izba Gospodarcza „Przemysł Rozlewniczy” 2001, 43–46.
4. *Dobecki M.*: Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Wyd. Inst. Medycyny Pracy, wyd. II, Łódź, 1998.
5. Guidelines for drinking – water quality. Vol. 2. Health criteria and other supporting information. WHO, Genewa 1996.
6. *Horst A.*: Fizjologia patologiczna. PZWL, Wyd. III, Warszawa, 1967.
7. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wyd. Geol. Wyd. I, Warszawa, 1979.
8. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Wyd. I, Warszawa, 1993.
9. *Kłopotowski J.*: Metale i metaloidy. w: „Toksykologia kliniczna” red. *Bogdanik T.*, PZWL, Wyd. I, Warszawa, 1988, 411–439.
10. *Macioszczyk A.*: Hydrogeochemia. Wyd. Geol. Wyd. I, Warszawa, 1987.
11. *Marczenko Z.*: Kolorymetryczne oznaczanie pierwiastków. WNT, Wyd. I, Warszawa, 1968.
12. PN-91/C-04574. Woda i ścieki. Oznaczanie zawartości antymonu metodą kolorymetryczną z rodaminą B.
13. PN-85/C-04578/02. Woda i ścieki. Badania zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą nadmanganianową.
14. PN-EN 45001: Ogólne zasady działania laboratoriów badawczych, 1993.
15. Przewodnik EURACHEM, Dokument nr 1; Przewodnik WELAC, dokument nr WGD 2. Akredytacja laboratoriów chemicznych. Wyd. Inst. Chemii Przem. Warszawa, 1993.
16. Przewodnik ISO/IEC-25: Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów pomiarowych i badawczych. Wyd. III, 1990.
17. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 4.9.2000 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze, woda w kąpieliskach, oraz zasad sprawowania kontroli jakości wody przez organy Inspekcji Sanitarnej (Dz.U. Nr 82 poz. 937).
18. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27.12.2000 r. w sprawie szczególnych warunków i wymagań sanitarnych przy produkcji naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródłanych oraz wód stołowych w opakowaniach jednostkowych (Dz.U. Nr 4 poz. 38).
19. *Różycki C.*: Wyznaczanie równania krzywej wzorcowej typu  $Y = a - MV_0 + bX$  oraz jej statystyczna analiza. *Chemia Analityczna* 1979, 24, 395–405.
20. *Ruig W.G., Stephany R.W., Dijkstra G.*: Criteria for the detection of analytes in test samples. *J. AOAC* 1989, 72, 487–494.
21. *Seńczuk W.*: Toksykologia. PZWL, Wyd. III, Warszawa, 1999 r.
22. *Szmytówna M.*: Balneochemia. Chemia wód mineralnych i peloidów w Polsce. PZWL, Wyd. I, Warszawa, 1970.

Otrzymano: 27.05.2002 r.