

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Metody analityczne stosowane w normach dotyczących analizy zanieczyszczeń środowiska

PAULINA PUTKO¹, ZYGFRYD WITKIEWICZ²

WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA, ¹INSTYTUT OPTOELEKTRONIKI, ²INSTYTUT CHEMII

Słowa kluczowe: ochrona środowiska, zanieczyszczenia, procedury analityczne, chromatografia, spektroskopia

STRESZCZENIE:

Środowisko, w którym żyje człowiek, jest zanieczyszczone substancjami chemicznymi w postaci pierwiastków i związków chemicznych. Często występują one w powietrzu atmosferycznym, wodzie i w glebie w ilościach, które mogą negatywnie wpływać na zdrowie człowieka oraz na przyrodę. Istnieje wiele metod i technik analitycznych, które są stosowane do analizy zanieczyszczeń środowiska. Najbardziej miarodajne są procedury opisane w Polskich Normach. Polskie Normy obecnie są w większości jednocześnie Normami Europejskimi i Międzynarodowymi. W tych normach do analizy zanieczyszczeń środowiska najczęściej używane są techniki chromatograficzne i spektrometrii atomowej.

Próbki środowiskowe wymagają zwykle starannego przygotowania analitów. Ogólnymi celami przygotowania próbek do analizy jest zmiana matrycy, usunięcie zanieczyszczeń i zateżenie (bardzo rzadko rozcieńczenie) analitów. Sposób przygotowania próbek do analizy jest często ważną częścią normy analitycznej. Etap pobierania i przygotowania próbek jest bardzo ważny. Na tym etapie można popełnić błędy, których nie da się naprawić, i analiza takich próbek jest bezwartościowa.

Normy stosowane do analizy obejmują metody i techniki, które odpowiadają aktualnemu stanowi wiedzy analitycznej. W miarę postępów tej wiedzy normy są uaktualniane.

Analytical methods applied in standards for the analysis of environmental pollution

Keywords: environmental protection, pollution, analytical procedures, chromatography, spectroscopy

ABSTRACT:

The environment in which man lives is contaminated with chemical substances in the form of elements and chemical compounds. They are often found in atmospheric air, water and soil in amounts that may negatively affect human health and nature. There are many analytical methods and techniques that are used to analyze environmental pollution. The most authoritative are the procedures described in Polish Standards. Currently, Polish Standards are mostly simultaneously European and International Standards. In these standards, chromatographic techniques and atomic spectrometry are the most commonly used methods to analyze environmental pollutants.

Environmental samples usually require their careful preparation of analytes for analysis. The general purpose of sample preparation for analysis is to change the template matrix, remove impurities and concentrate (very rarely dilute) analytes. The method of sample preparation for analysis is often very important part of the analytical standard procedure. The stage of sampling and sample preparation is very important. At this stage, mistakes can be made that can not be repaired and the analysis of such samples is worthless.

The standards used for the analysis include methods and techniques that correspond to the current state of analytical knowledge. As the knowledge progresses, standards are updated.

1. WSTĘP

Wśród działań mających na celu ochronę środowiska ważna jest znajomość rodzaju i ilości obecnych w nim zanieczyszczeń. Powinna to być nie tylko wiedza o stanie aktualnym, ale także o zmianach w jakości i ilości zanieczyszczeń w czasie. Na tej podstawie można śledzić zmiany w zanieczyszczeniu środowiska. Wiadomości o tych zmianach mogą być wykorzystane do identyfikacji emitentów zanieczyszczeń i do ograniczania emisji tych zanieczyszczeń.

Podstawowym źródłem wiedzy o zanieczyszczeniach środowiska jest analiza chemiczna poszczególnych elementów środowiska. Należy do nich powietrze atmosferyczne, woda i ścieki oraz gleba. Znanych jest wiele metod i technik analitycznych stosowanych w analizach środowiskowych. Analizami tymi zajmują się laboratoria Inspekcji Ochrony Środowiska, Stacje Sanitarно-Epidemiologiczne, laboratoria zakładowe, np. oczyszczalni ścieków i zakładów uzdatniania wody. Od czasu do czasu publikowane są wyniki badań, wg których w pewnych miejscach występują znaczne przekroczenia dopuszczalnych poziomów stężeń różnych zanieczyszczeń. W przeszłości okazywało się czasem, że analizy, na podstawie których otrzymywano wyniki, nie były wykonywane właściwie. Dlatego

bardzo ważne jest to, żeby analizy były wykonywane według wiarygodnych, znormalizowanych procedur.

Wiarygodne, znormalizowane procedury analiz środowiskowych są opisane w Polskich Normach będących w gestii Komitetów Technicznych (KT): KT nr 280 do spraw Jakości Powietrza, KT nr 121 i 122 do spraw Jakości Wody oraz KT nr 191 Chemii Gleby.

W niniejszej pracy dokonano przeglądu Polskich Norm należących do poszczególnych KT, które zajmują się analizą zanieczyszczeń środowiska. Przegląd ten daje pojęcie o tym, jakie czynniki zanieczyszczające poszczególne elementy środowiska są obecnie analizowane i jakie są do tego celu stosowane metody i procedury analityczne.

2. ANALIZA ZANIECZYSZCZEŃ W POWIETRZU ATMOSFERYCZNYM

2.1 Analiza tlenu węgla i zanieczyszczeń organicznych

Zanieczyszczenia w powietrzu występują w postaci gazów, par i pyłów. Każda z tych postaci bezpośrednio bądź pośrednio może być analizowana za pomocą chromatografii gazowej lub cieczowej. Polska norma PN-ISO 8186 [1] określa procedurę oznaczania tlenu węgla pochodzącego ze źródeł

emisji w stężeniach poniżej 25 mg m^{-3} metodą chromatografii gazowej. Procedura ta może zostać również użyta do oznaczania wyższych stężeń CO.

Metoda chromatograficzna jest stosowana również do oznaczania stężenia związków aromatycznych oraz chloropochodnych węglowodorów [2-5]. W normie PN-Z-04031-9 [2] opisano oznaczanie par aniliny obecnych w jednofazowych próbkach metodą chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną (GC-FID). Wykrywalność aniliny według tej normy wynosi $2 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ powietrza. Innym organicznym związkiem aromatycznym, który można oznaczyć wykorzystując układ GC-FID, jest benzen [3]. Europejska Norma PN-EN 14662-2 [3] określa pomiar jego stężenia w zakresie od $0,5$ do $50 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ w próbce powietrza o objętości 1 m^3 , która zazwyczaj jest pobierana w okresie 24 godzin [3].

Ważna jest analiza zawartości w powietrzu wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Procedura opisana w normie [4] dotyczy analizy benzo(a)pirenu (BaP) obecnego w cząstkach pyłu PM 10. Z pyłu pobieranego przez 24 godziny BaP jest ekstrahowany rozpuszczalnikiem organicznym, a następnie analizowany za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detektorem fluorescencyjnym. Analizę można też wykonać za pomocą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Opisana metoda ma zastosowanie do pomiaru benzo(a)pirenu w zakresie stężeń $0,04$ - 20 ng m^{-3} , a granica jego wykrywalności wynosi poniżej $0,04 \text{ ng m}^{-3}$ [4].

Oznaczanie par związków chlorowodorowych (1,2-dwuchlorometanu, trójchloroetyleny oraz czterochloroetyleny) w powietrzu atmosferycznym określa norma PN-Z-04237 [5]. Najmniejsze stężenia związków, które można oznaczyć opisaną metodą, wynoszą: dwuchlorometan – $15 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, 1,2-dwuchloroetan – $20 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, trójchloroetylen $0,3 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ oraz czterochloroetylen $0,1 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. Oznaczone związki, występujące w powietrzu w mieszaninach lub pojedynczo, adsorbują się na węglu aktywnym, desorbują za pomocą *p*-ksylenu i oznaczają w ekstrakcie metodą chromatografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów [5].

2.2 Analiza zanieczyszczeń nieorganicznych

Do analizy substancji nieorganicznych (w tym metali) w pyłe obecnym w powietrzu wykorzystuje się absorpcyjną spektrometrię atomową (ASA).

Metale ciężkie (arsen, chrom, kadm, mangan, miedź, nikiel i ołów) oraz ich nieorganiczne związki zatrzymuje się najczęściej na filtrach, a następnie roztwarza w mieszaninie kwasów i analizuje [6-11]. W przypadku filtrów z włókniny szklanej roztwarzanie próbek prowadzi się za pomocą kwasu azotowego(V) i fluorowodorowego. Natomiast w przypadku stosowania filtrów z politetrafluoroetyleny oraz poli(chlorku winylu), a także nitrocelulozowych, dopuszczalne jest roztwarzanie próbek pod chłodnicą zwrotną za pomocą mieszaniny kwasu azotowego(V) i chlorowodorowego lub kwasu azotowego(V) i nadtlenu wodoru. Dozwolone jest również roztwarzanie próbek z użyciem pieców mikrofalowych [10].

Najmniejsze możliwe do oznaczenia stężenie miedzi i jej związków w 30-minutowych i średniodobowych próbkach powietrza atmosferycznego określa polska norma PN-Z-04106-4 [6]. Stężenie to wynosi odpowiednio, w przeliczeniu na miedź, dla próbek chwilowych $0,3 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, a średniodobowych $0,005 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ [6]. Sposób oznaczania stężenia metalicznego niklu i jego związków w pyłe zawartym w powietrzu atmosferycznym określa norma PN-Z-04124-4 [7]. Według procedury opisanej w tej normie najmniejsze stężenie niklu i jego nieorganicznych związków, jakie można oznaczyć metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej w próbkach średniodobowych w przeliczeniu na nikiel, wynosi $0,01 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ [7].

W normie PN-Z-04125-4 [8] opisano procedurę oznaczania w pyłe zawieszonym w powietrzu atmosferycznym manganu metalicznego i jego związków nieorganicznych. Najmniejsze stężenie tego metalu i jego związków, jakie można oznaczyć metodą ASA w przeliczeniu na mangan w próbkach średniodobowych, wynosi $0,005 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ [8]. W przypadku jednoczesnego występowania w pobranych próbkach powietrza różnych metali można wykonać ich oznaczenie w jednej próbce analitycznej [6-8].

Jednym z metali ciężkich występujących w pyłe zawieszonym w powietrzu jest chrom. Procedura oznaczania tego pierwiastka i jego związków została opisana w normie PN-Z-04126-5 [9]. Najmniejsze stężenie, jakie można oznaczyć metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej według tej normy, wynosi $0,01 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ [9].

Oznaczanie metali ciężkich (Pb, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni) i ich nieorganicznych związków w pyłe zawieszonym w powietrzu atmosferycznym metodą ASA zostało opisane w polskiej normie PN-Z-04254 [10].

Najmniejsze stężenia metali i ich związków w próbkach średniodobowych, które można oznaczyć tą metodą, wynoszą odpowiednio: ołów $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$, kadm $0,005 \mu\text{g m}^{-3}$, miedź $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$, chrom $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$, mangan $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$ i nikiel $0,01 \mu\text{g m}^{-3}$ oraz w próbkach 30-minutowych dla miedzi $0,03 \mu\text{g m}^{-3}$. Interferujący wpływ żelaza na oznaczenie chromu usuwa się w toku analizy poprzez dodanie do próbek roztworu lantanu. Inne metale nie przeszkadzają w analizie [10].

Pomiaru stężenia metali ciężkich w pyłe zawieszonym w powietrzu można dokonać metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym (GF-AAS) oraz ICP-MS. W normie PN-EN 14902 [11] opisano standardową metodę oznaczania ołowiu, kadmu, arsenu i niklu we frakcji PM10 pyłu zawieszonego w powietrzu atmosferycznym. Normę tę można zastosować do pomiarów stężenia pierwiastków metodą GF-AAS w zakresie: ołów $1-4000 \text{ ng m}^{-3}$, kadm $0,1-50 \text{ ng m}^{-3}$, arsen $0,5-350 \text{ ng m}^{-3}$, nikiel $2-100 \text{ ng m}^{-3}$. Pomiar absorpcji techniką GF-AAS dla Pb należy przeprowadzić przy użyciu $\lambda = 283,2 \text{ nm}$ lub 217 nm , dla Cd $\lambda = 228,8 \text{ nm}$, dla As $\lambda = 193,7 \text{ nm}$, a dla Ni $\lambda = 232 \text{ nm}$. Jeżeli jest to konieczne, matrycę można zmodyfikować poprzez dodanie $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ lub $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. W przypadku zastosowania techniki ICP-MS analizę poszczególnych metali ciężkich można wykonywać w zakresach: Pb $0,5-2,1 \text{ ng m}^{-3}$, Cd $0,03-0,16 \text{ ng m}^{-3}$, As $0,2-0,5 \text{ ng m}^{-3}$, Ni $1,1-1,3 \text{ ng m}^{-3}$. W pomiarach poszczególnych analitów można wykorzystać masę jednego izotopu lub więcej. W przypadku ołowiu zalecanymi izotopami są: ^{206}Pb , ^{207}Pb oraz ^{208}Pb , a wzorcami wewnętrznymi: ^{103}Rh , ^{85}Re , ^{209}Bi oraz ^{175}Lu . W przypadku kadmu rekomendowany jest izotop ^{111}Cd oraz wzorce ^{89}Y , ^{103}Rh i ^{115}In . Dla arsenu zalecany jest izotop ^{75}As , a dla niklu ^{60}Ni . W przypadku obu pierwiastków polecanym wzorcem jest ^{45}Sc , ^{89}Y oraz ^{103}Rh [11].

3. ANALIZA ZANIECZYSZCZEŃ W WODZIE I ŚCIEKACH

Najwięcej analiz dotyczy zanieczyszczeń ścieków oraz wody, zarówno powierzchniowej, jak i spożywczej. Znanych jest wiele technik stosowanych do oznaczania organicznych i nieorganicznych zanieczyszczeń w wodach. Podobnie jak w przypadku powietrza, największe znaczenie mają techniki chromatograficzne i płomieniowa absorpcyjna spektrometria atomowa.

3.1 Analiza zanieczyszczeń nieorganicznych

W normie PN-EN ISO 14911 [12] opisano metodę oznaczania kationów (litu, sodu, potasu, amonu, manganu, wapnia, strontu oraz baru) metodą chromatografii jonowej (IC) z zastosowaniem detektora konduktometrycznego (CD). Technika IC-CD umożliwia oznaczanie poszczególnych jonów w następujących zakresach stężeń: Li^+ $0,01-1 \text{ mg dm}^{-3}$, Na^+ , K^+ i NH_4^+ $0,1-10 \text{ mg dm}^{-3}$ oraz Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} $0,01-1 \text{ mg dm}^{-3}$ i Ba^+ $1-100 \text{ mg dm}^{-3}$. W oznaczaniu tych kationów mogą przeszkadzać związki organiczne (np. aminokwasy i aminy alifatyczne). W przypadku, gdy faza ruchoma nie zawiera silnie kompleksujących czynników (np. kwasu pirydyno-2,6-dikarboksylowego) lub nie stosuje się techniki tłumienia, czynnikami przeszkadzającymi są inne kationy, takie jak Zn^{2+} , Ni^{2+} oraz Cd^{2+} . Podczas oznaczania jonów amonowych i sodu może dojść do nakładania się pików w przypadku, gdy pomiędzy kationami występuje duża różnica stężeń [12].

Do oznaczania anionów rozpuszczonych w wodzie można wykorzystać technikę chromatografii cieczonej jonowej z detektorem konduktometrycznym (CD), spektrofotometrycznym (UV) lub amperometrycznym (AD). Procedura opisana w normie PN-EN ISO 10304 [13] jest stosowana do oznaczania poszczególnych jonów w następujących zakresach przy użyciu detektora UV: chromiany $0,05-50 \text{ mg dm}^{-3}$ przy $\lambda = 355 \text{ nm}$, jodki(I) $0,1-50 \text{ mg dm}^{-3}$ przy $\lambda = 205-236 \text{ nm}$ (taki zakres pomiaru uzyskuje się również przy użyciu detektora CD), siarczyny (SO_3) $0,5-50 \text{ mg dm}^{-3}$ przy $\lambda = 205-220 \text{ nm}$ (w przypadku stosowania detektora CD $1-50 \text{ mg dm}^{-3}$), dla tiocyjanów (SCN) i tiosiarczanów (S_2O_3) zakres pomiaru wynosi $0,1-50 \text{ mg dm}^{-3}$ przy $\lambda = 205-220 \text{ nm}$. W przypadku analizy próbek zawierających jodki, tiocyjanki i tiosiarczany możliwe jest zastosowanie detektora AD, którego zakres roboczy wynosi od ok. 0,7 do 1,1 V. Jako fazy stacjonarne zaleca się stosować wymiennicze anionowe o niskiej pojemności. Fazami ruchomymi są zwykle wodne roztwory soli słabych kwasów jednozasadowych i kwasów dwuzasadowych. W celu przyspieszenia elucji lub zmniejszenia ogonowania pików (w analizie silnie spolaryzowanych jonów jodkowych, tiocyjanowych i tiosiarczanowych) do eluentu można dodać odczynniki organiczne, takie jak np. 4-hydroksybenzonieryl lub rozpuszczalniki organiczne [13].

Technika IC z wymienionymi wcześniej detektorami jest również stosowana do oznaczania rozpuszczalnych anionów chloranowych, chlorkowych oraz chlorynowych w wodach mało zanieczyszczonych. Metoda ta umożliwia pomiar poszczególnych jonów z zastosowaniem detektora CD w następujących zakresach stężeń: chlorany $0,03-10 \text{ mg dm}^{-3}$, chlorki $0,1-50 \text{ mg dm}^{-3}$ oraz chloryny $0,05-1 \text{ mg dm}^{-3}$. Metoda IC z detektorem UV umożliwia pomiar stężenia chlorynów w zakresie $0,1-1 \text{ mg dm}^{-3}$ przy długości $\lambda = 207-220 \text{ nm}$, a w przypadku detektora AD zakres jego pracy wynosi $0,4-1,0 \text{ V}$. W oznaczaniu przeszkadzają kwasy organiczne lub uboczne produkty dezynfekcji, a także obecność fluorków, węglanów, azotynów i azotanów. Ponadto w oznaczaniu chlorynów i chloranów czynnikiem przeszkadzającym jest duża zawartość chlorków i bromków, które można usunąć za pomocą specjalnych wymienniczy [14]. Do oznaczania w wodzie chlorków stosuje się normę, w której opisano zastosowanie do tego celu analizy przepływowej z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną [15]. Obie metody można wykorzystać do analizy wód i ścieków zawierających badane jony w zakresie stężeń od 1 do 1000 mg dm^{-3} . Po uprzednim rozcieńczeniu można również analizować próbki powyżej stężenia 1000 mg dm^{-3} . Metoda z detekcją potencjometryczną może być stosowana do próbek mętnych, a także zabarwionych. W oznaczaniu metodą analizy przepływowo-wstrzykowej oraz ciągłej analizy przepływowej z detekcją fotometryczną przeszkadzają związki chemiczne, które uwalniają tiocyjaniany i bromki w stężeniach powyżej 30 mg dm^{-3} i tworzą ze stosowanym odczynnikiem barwne produkty. Przeszkadza także naturalna barwa próbki. W przypadku, gdy czynnikiem przeszkadzającym jest barwa, zaleca się rozcieńczenie próbki lub jej dializę in-line. Wskazane jest również filtrowanie próbek, które zawierają cząstki powyżej $100 \mu\text{m}$, a ich wartość pH musi zawierać się w przedziale od 3 do 10. Natomiast w oznaczaniu metodą przepływową z detekcją potencjometryczną przeszkadzają jony tworzące nierozpuszczalne związki bądź kompleksy z jonami srebra. W przypadku, gdy analizowana próbka zawiera siarczki, należy dodać $0,5 \text{ cm}^{-3}$ nadtlenu wodoru na 100 cm^{-3} i wykonać analizę po 5 minutach. Jeśli próbka zawiera jony Br^- i S^{2-} w stężeniach do $0,1 \text{ g dm}^{-3}$, próbkę należy zmieszać w stosunku 1:2 z roztworem zawierającym bro-

mian potasu i kwas azotowy, a analizę przeprowadzić po upływie 10 min [15].

Obecne w wodzie i ściekach litowce i berylowce najczęściej analizuje się metodą ASA [16-21]. W normie PN-EN ISO 7980 [16] opisano procedurę oznaczania rozpuszczalnego wapnia i magnezu techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F-AAS). Metoda ta jest przeznaczona do analizy wody surowej i do spożycia, które zawierają do 50 mg dm^{-3} wapnia i do 5 mg dm^{-3} magnezu. W przypadku stosowania płomienia powietrze/acetylen i współczynnika rozcieńczenia 1:10, optymalny zakres stężeń dla oznaczanych jonów wapnia wynosi od 3 do 50 mg dm^{-3} , a w przypadku jonów magnezu od 0,9 do 5 mg dm^{-3} . W celu zmniejszenia wpływu przeszkadzających czynników przed analizą do wody należy dodać chlorku lantanu (przy stosowaniu płomienia powietrze/acetylen) lub chlorku cezu (w przypadku płomienia podtlenek azotu / acetylen). Dla wapnia pomiar absorpcji wykonuje się przy $\lambda = 422,7 \text{ nm}$, a dla Mg $\lambda = 285,2 \text{ nm}$ [16]. Innymi pierwiastkami, które można oznaczać stosując metodę F-AAS, jest sód i potas [17-21]. Do oznaczania sodu w ściekach stosuje się procedurę opisaną w normie PN-ISO 9964-1 [17], a potasu PN-ISO 9964-2 [18]. Stężenie masowe obu pierwiastków w badanych próbkach powinno zawierać się w przedziale od 5 do 50 mg dm^{-3} [17, 18]. Natomiast do oznaczania sodu w wodzie surowej i do spożycia metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej stosuje się metodykę opisaną w normie PN-ISO 9964-1 [19]. Metodykę tę stosuje się do analizy sodu w wodzie w stężeniach $5-50 \text{ mg dm}^{-3}$. Do próbek należy dodać chlorek cezu, a pomiaru absorpcji dokonuje się przy $\lambda = 589 \text{ nm}$ [19]. Potas w takim samym zakresie stężeń można analizować metodą ASA według normy [20]. Według procedury opisanej w tej normie próbka jest zasysana bezpośrednio do płomienia powietrze/acetylen, a pomiaru absorpcji dokonuje się przy długości fali $\lambda = 766,5 \text{ nm}$ [20].

Sód i potas można oznaczać w wodzie techniką emisyjnej spektrometrii płomieniowej. Znormalizowana procedura jest stosowana w badaniach wody surowej i do spożycia, w której stężenie tych pierwiastków nie przekracza 10 mg dm^{-3} [21]. W przeciwnym wypadku do analizy należy stosować małe objętości próbki. Oznaczalność obu pierwiastków jest mniejsza niż $0,1 \text{ mg dm}^{-3}$.

W przypadku stosowania tej techniki w oznaczaniu analitów nie przeszkadzają inne jony, jeśli obecny jest środek tłumiący jonizację [21].

Metoda ASA z różnymi metodami atomizacji próbki jest stosowana do oznaczania w wodach metali ciężkich [22-27]. W normie PN-EN 1233 [22] zostały opisane dwie procedury oznaczania chromu ogólnego z zastosowaniem płomieniowej ASA oraz ASA z atomizacją elektrotermiczną. Pierwsza procedura jest stosowana do analiz wód i ścieków, gdy stężenie chromu w badanej próbce mieści się w zakresie 0,5-20 mg dm⁻³. Oznaczenie poniżej tego zakresu można przeprowadzić po ostrożnym odparowaniu zakwaszonej próbki do mniejszej objętości, unikając wytrącenia się osadu. W celu zmniejszenia przeszkadzającego wpływu matrycy do próbek należy dodać soli lantanu i dokonać pomiaru absorpcji przy długości fali $\lambda = 357,9$ nm. Druga procedura opisana w normie [22] jest odpowiednia do oznaczania stężenia chromu w przedziale 5-100 $\mu\text{g dm}^{-3}$ dla próbek o objętości 20 μl .

Metodę ASA z atomizacją w płomieniu podtlenek azotu / acetylen stosuje się do oznaczania w wodzie glinu o stężeniu masowym od 5 do 100 mg dm⁻³ [23]. Rozszerzenie zakresu stosowania tej metody do niższych stężeń można uzyskać poprzez ostrożne odparowanie próbki zakwaszonej kwasem azotowym, aż do wytrącenia osadu. W przypadku oznaczania zawartości glinu ogólnego próbkę należy zmineralizować. Jednak przy stosowaniu procedury mineralizacji krzemianowe i tlenowe związki glinu mogą nie być ilościowo oznaczane. W oznaczeniu tą metodą mogą przeszkadzać siarczany, chlorki, fosforany, sól, potas, magnez, wapń, żelazo, nikiel, kobalt oraz ołów, jeżeli ich stężenia przekroczą 10 000 mg dm⁻³. Interferentami mogą być również fluorki i kadm powyżej stężenia 3000 mg dm⁻³, fluoroborany powyżej 2000 mg dm⁻³, tytan w stężeniu większym niż 1000 mg dm⁻³, a także krzemiany, gdy ich stężenie przekroczy 200 mg dm⁻³. Zaleca się również, aby całkowite stężenie soli w roztworze pomiarowym nie przekroczyło 15 g dm⁻³ lub przewodność elektryczna nie była wyższa niż 2000 mS m⁻¹.

Drugą procedurą opisaną w normie [23], w której stosuje się ASA z atomizacją elektrotermiczną wykorzystuje się do oznaczania glinu w wodach i ściekach o stężeniach masowych od 10 do 100 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Zakres roboczy można rozszerzyć do większych stężeń przez rozcieńczenie próbki lub użycie mniejszej jej objętości. W oznaczaniu

tą metodą nie przeszkadzają chlorki, siarczany, fosforany, octany, sól, wapń i potas, jeśli ich stężenie masowe nie przekracza 1000 mg dm⁻³. Powyżej stężenia 100 mg dm⁻³ interferujący wpływ mają krzemiany, czterofluoroborany, a także jony żelaza, miedzi, niklu, kobaltu, kadmu oraz ołowiu. Fluorki nawet w małych stężeniach powodują obniżenie sygnału. Dlatego w takim przypadku zalecane jest dodawanie kwasu siarkowego(VI), który kompensuje wpływ ich stężenia nawet do 50 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Pomiary małych stężeń glinu mogą być zakłócane powszechnym jego występowaniem [23].

Innym pierwiastkiem, którego oznaczenia w wodzie i ściekach dokonuje się znormalizowaną metodą F-AAS, jest kadm. Procedura opisana w normie PN-EN ISO 5961 [24] może być stosowana, gdy jego stężenie mieści się w zakresie 0,05-1 mg dm⁻³. Wyższe stężenia mogą być oznaczane po rozcieńczeniu próbki. Zakres metody może zostać rozszerzony na niższe stężenia po uprzednim odparowaniu wody i zakwaszeniu kwasem azotowym(V). Kadm może być oznaczany w osadach ściekowych i osadach dennych po zastosowaniu odpowiedniego sposobu mineralizacji zapobiegającego wytrącaniu osadu. Czynniki przeszkadzającymi w oznaczaniu mogą być siarczany, fosforany, chlorki, sól, potas, magnez, miedź, kobalt i ołów, jeśli ich stężenie przekroczy 10 000 mg dm⁻³, a także wapń, żelazo, nikiel, tytan powyżej 3000 mg dm⁻³ oraz krzem powyżej 1000 mg dm⁻³. Całkowite stężenie soli w badanym roztworze powinno być mniejsze niż 15 g dm⁻³, a przewodność elektryczna powinna wynosić poniżej 20 000 mS m⁻¹. Kadm można oznaczać w wodzie metodą ASA z atomizacją elektrotermiczną, gdy jego stężenie wynosi od 0,3 do 3 $\mu\text{g dm}^{-3}$ przy dozowaniu 10 μl . Czynniki interferującymi są jony żelaza, miedzi, niklu, kobaltu i ołowiu, jeśli ich stężenia przekraczają 100 mg dm⁻³. Natomiast siarczany, chlorki, sól, potas i magnez w stężeniach masowych do 1000 mg dm⁻³ nie przeszkadzają w analizie [24].

W celu oznaczenia selenu w postaci związków organicznych w wodzie do spożycia, wodach podziemnych i powierzchniowych metodą ASA z techniką generacji wodorków (HG-AAS) opracowano metodykę, która opisana jest w normie PN-ISO 9965 [25]. Procedurę można stosować w zakresie stężeń od 1 do 10 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Większe stężenia selenu można oznaczać po rozcieńczeniu próbki. W warunkach tej metody tylko Se(IV) ilościowo

tworzy wodorek. Dlatego w celu uniknięcia zafałszowania wyników należy wszystkie jony selenu występujące w próbce przeprowadzić na IV stopień utlenienia, a pomiaru absorpcji należy dokonać przy $\lambda = 196 \text{ nm}$ [25].

W normie PN-EN ISO 15586 [26] opisano procedurę oznaczania śladowych zawartości pierwiastków (Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V i Zn) w wodzie powierzchniowej, wodzie podziemnej, wodzie do spożycia, ściekach i osadach metodą GF-AAS. Granica wykrywalności każdego pierwiastka zależy od matrycy próbki i od używanego przyrządu, a także od stosowanych modyfikatorów chemicznych. W przypadku próbki wody o nieskomplikowanej matrycy granice wykrywalności są zbliżone do granic wykrywalności charakteryzujących spektrometr. Najmniejsze akceptowalne wartości granic wykrywalności i optymalne zakresy stężeń poszczególnych pierwiastków w próbkach o objętości 20 μl zostały zamieszczone w Tabeli 1 [26].

Tabela 1 Wartości granic wykrywalności i optymalne zakresy stężeń poszczególnych pierwiastków [26]

Analit	Wartość granicy wykrywalności [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	Zakres stężeń [$\mu\text{g dm}^{-3}$]
Srebro	0,2	1-10
Glin	1	6-60
Arsen	1	10-100
Kadm	0,1	0,4-4
Kobalt	1	6-60
Chrom	1	6-60
Miedź	0,5	3-30
Żelazo	0,5	3-30
Mangan	0,5	1,5-15
Molibden	1	6-50
Nikiel	1	7-70
Ołów	1	10-100
Selen	2	15-150
Tytan	2	20-200
Wanad	2	20-200
Cynk	0,5	0,5-5

Niektóre próbki, najczęściej ścieków, a także roztworów zmineralizowanych osadów, w których oznacza się metale wg normy [26], mogą zawierać znaczne ilości interferujących substancji. Wysokie stężenia chlorków mogą wpłynąć na znaczne pogorszenie wyników analizy na skutek zwiększenia lotności pierwiastków oraz ich strat podczas

termicznego rozkładu próbki. Negatywny wpływ matrycy można wyeliminować częściowo, a nawet całkowicie, przez optymalizację programu temperaturowego, stosowanie rurek i platform pokrytych grafitem pirolitycznym, używanie modyfikatorów chemicznych, stosowanie metody dodatku wzorca, a także przez korekcję tła.

Norma PN-ISO 8288 [27] zawiera opis trzech procedur analizy zawartości kobaltu, niklu, cynku, kadmu i ołowiu metodą F-AAS. Pierwsza z nich to metoda bezpośredniego oznaczania wymienionych pierwiastków po chelatowaniu z zastosowaniem pirolidynoditiokarbaminianu amonu (APDC) i ekstrakcji ketonem izobutylometylowym (MIBK). Stosuje się ją wtedy, gdy stężenia oznaczanych pierwiastków są stosunkowo duże i nie występują czynniki interferujące. Metody tej nie należy stosować w przypadku próbek złożonych, o nieznanym pochodzeniu lub wysokim stężeniu rozpuszczonych soli. Pierwszą procedurę należy stosować do oznaczania kobaltu i niklu w przedziale 0,1-10 mg dm^{-3} , miedzi 0,05-6 mg dm^{-3} , kadmu 0,02-2 mg dm^{-3} oraz ołowiu na poziomie 0,2-10 mg dm^{-3} . W zależności od rodzaju urządzenia zakresy stężeń pierwiastków mogą się znacznie różnić.

Druga procedura dotyczy oznaczania sześciu metali techniką F-AAS po chelatowaniu (APDC) i ekstrakcji (MIBK), a trzecia oznaczania techniką F-AAS po chelatowaniu z zastosowaniem ditiokarboaminianu heksametylenowo amonowego (HMA-HMDC) i ekstrakcji z zastosowaniem diizobutyloketonu (DIBK) i ksylenu. Obie procedury stosuje się w przypadku, gdy stężenia oznaczanych pierwiastków w próbce przekraczają 0,05 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Druga procedura może być wykorzystana do oznaczania kobaltu, miedzi i niklu w zakresie 1-200 $\mu\text{g dm}^{-3}$, cynku i kadmu od 0,5 do 50 $\mu\text{g dm}^{-3}$ oraz ołowiu w zakresie 5-200 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Natomiast trzecia metoda jest stosowana, gdy stężenie kobaltu, niklu i miedzi mieści się w przedziale 0,5-100 $\mu\text{g dm}^{-3}$, cynku i kadmu od 0,2 do 50 $\mu\text{g dm}^{-3}$ oraz ołowiu od 2 do 200 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Zakresy stężeń dla wymienionych pierwiastków są podane dla próbek analitycznych, których stosunek objętościowy do rozpuszczalnika ekstrahującego wynosi 20:1 [27].

3.2 Analiza zanieczyszczeń organicznych

Do analizy związków organicznych w wodach stosuje się chromatografię gazową i cieczeniową (HPLC). W normie PN-EN ISO 23631 [28] opisano

oznaczanie pochodnych kwasów halogenowych (m.in. dalaponu i kwasu trichlorooctowego – TCA) w wodzie podziemnej i przeznaczonej do spożycia z zastosowaniem GC-ECD lub GC-MS. Próbkę do analizy przygotowuje się za pomocą ekstrakcji ciecz-ciecz i derywatywacji z zastosowaniem diazometanu. W zależności od matrycy, ta znormalizowana procedura może być stosowana w zakresie stężeń analitu od 0,5 do 10 $\mu\text{g dm}^{-3}$. Granica wykrywalności dla TCA i dalaponu metodą GC-MS wynosi ok. 0,05 $\mu\text{g dm}^{-3}$ i dodatkowo pozwala na identyfikację analitów. Zastosowanie metody GC-ECD pozwala obniżyć granicę wykrywalności [28].

Istnieją znormalizowane metody analizy obecności w ściekach, wodach podziemnych, powierzchniowych oraz w wodzie spożywczej związków azotowych i fosforoorganicznych, np. pestycydów. Norma PN-EN ISO 10695 [29] określa procedurę analizy tych substancji metodą chromatografii gazowej z detektorem azotowo-fosforowym. Próbkę wód i ścieków do analizy przygotowuje się poprzez ekstrakcję ciecz-ciecz z dichlorometanem, a następnie zateża. Czynnikiem przeszkadzającym w analizie tą metodą jest obecność substancji organicznych, zawiesiny i koloidów w ilości powyżej 0,05 g dm^{-3} . Substancje te powodują zwiększenie wartości granicy wykrywalności. Dlatego próbki wody powierzchniowej, podziemnej i przeznaczonej do spożycia, w których stężenie zawiesiny jest większe od 0,05 $\mu\text{g dm}^{-3}$, przygotowuje się przez ekstrakcję ciecz-ciało stałe. Wartości granic wykrywalności dla poszczególnych związków chemicznych w ściekach z zastosowaniem ekstrakcji ciecz-ciecz (metoda 1) oraz w wodzie do spożycia, podziemnej i powierzchniowej z użyciem ekstrakcji ciecz-ciało stałe (metoda 2) zostały zamieszczone w Tabeli 2 [29].

Tabela 2 Wartości granic wykrywalności pestycydów [29]

Nazwa związku chemicznego	Granica wykrywalności (metoda 1) $\mu\text{g dm}^{-3}$	Granica wykrywalności (metoda 2) $\mu\text{g dm}^{-3}$
Atrazyna	0,5	0,015
Fenpropimorf	1,0	0,059
Dimetoat	0,1	0,024
Winklozolina	1,0	0,061
Metolachlor	0,5	0,060
Izochloridazon	0,5	0,060
Metazachlor	0,5	0,060
Symazyna	0,5	0,012

Inny rodzaj zanieczyszczeń organicznych wód i ścieków stanowią lotne związki organiczne (LZO), w tym aromatyczne. W normie PN-EN ISO 15680 [30] została opisana procedura oznaczania w wodzie lotnych związków organicznych obejmująca ich wyodrębnianie techniką odpędzania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej z zastosowaniem GC. Oznaczenie końcowe zaleca się przeprowadzić z zastosowaniem spektrometru mas z jonizacją elektronową. Granica wykrywalności w znacznym stopniu zależy od rodzaju zastosowanego detektora oraz warunków analizy; na ogół znajduje się na poziomie 10 ng dm^{-3} . Norma ma zastosowanie do oznaczania LZO do 100 $\mu\text{g dm}^{-3}$ w wodzie pitnej, powierzchniowej i morskiej oraz w rozcieńczonych ściekach. W oznaczaniu przeszkadzać może każdy związek chemiczny, którego czas retencji i widmo masowe są zbliżone do tych właściwości oznaczanego analitu [30].

Częstym zanieczyszczeniem wód są wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Ich oznaczanie techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorescencyjną, po ekstrakcji ciecz-ciecz za pomocą heksanu, opisano w normie PN-EN ISO 17993 [31]. Opisana procedura może być stosowana do oznaczania naftalenu, benzo(a)pirenu, acenaftenu, fenantrenu, fluoantenu, benzeno(a)antracenu, benzo(a)fluorante-nu, dibenzo(a,h)antracenu, fluorenu, antracenu, pirenu, chryzenu, indeno(1,2,3-c,d)pirenu, benzo(ghi)perylenu. Te WWA w wodzie do spożycia i w wodzie podziemnej mogą być oznaczane w stężeniach powyżej 0,005 $\mu\text{g dm}^{-3}$, a w wodach powierzchniowych w stężeniach wyższych niż 0,01 $\mu\text{g dm}^{-3}$. W oznaczaniu mogą przeszkadzać związki, które fluoryzują, bądź tłumią fluorescencję, a także związki jednocześnie wymywające się razem z oznaczanym WWA. Ponadto niecałkowite usunięcie rozpuszczalników użytych do przygotowania próbki może spowodować słabą powtarzalność czasu retencji i rozszczepianie lub rozdwarzanie się pików [31].

4. ANALIZA ZANIECZYSZCZEŃ W GLEBIE

W glebie występuje wiele związków chemicznych organicznych i nieorganicznych, w tym związków metali ciężkich. Mogą one pochodzić z odpadów przemysłowych i komunalnych oraz z substancji stosowanych w rolnictwie.

4.1 Analiza zanieczyszczeń organicznych

Jakościowe i ilościowe oznaczanie różnych herbicydów techniką RP-HPLC z detekcją UV w glebie zostało opisane w normie PN-ISO 11264 [32]. Herbicydy ekstrahuje się z gleby mieszaniną acetonu i wody. Ekstrakt analizuje się chromatograficznie w odwróconym układzie faz z gradientem fazy ruchomej w postaci acetonitrylu i wody. Procedurę opisaną w normie można stosować do oznaczania m.in. triazyny, łącznie z produktami jej przemiany w glebie, oraz związków fenylmocznikowych. Granica wykrywalności tych związków w suchej glebie wynosi ok. $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ i zależy zarówno od rodzaju analitu, jak i matrycy glebowej.

WWA w glebie można analizować ilościowo techniką HPLC z zastosowaniem detektorów nadfioletowego lub fluorymetrycznego, ze zmiennymi długościami fal wzbudzenia i emisji, według procedury opisanej w normie PN-ISO 13877 [33]. W przypadku gleby niezanieczyszczonej lub nieznacznie zanieczyszczonej ekstrakcję WWA należy przeprowadzić acetonem bez suszenia (metoda 1). W przypadku gleby zanieczyszczonej WWA ekstrahuje się toluenem po suszeniu (metoda 2). Przy ekstrakcji 20 g gleby i analizie z zastosowaniem detektora UV granica wykrywalności poszczególnych związków wynosi od $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ do nawet poniżej $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$. Natomiast przy stosowaniu detekcji fluorymetrycznej granica zakresu stosowania metody dla pojedynczego WWA wynosi $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$.

WWA w glebie mogą być analizowane techniką GC-MS. Metoda opisana w normie PN-ISO 18287 [34] może być stosowana do wszystkich rodzajów gleb i umożliwia oznaczenie WWA od $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ suchej gleby. Ekstrakcję przeprowadza się z zastosowaniem acetonu i eteru naftowego.

4.2 Analiza zanieczyszczeń nieorganicznych

Metale ciężkie obecne w glebie analizuje się znormalizowanymi metodami spektralnymi. Technika absorpcyjnej spektrometrii atomowej jest stosowana do analizy zawartości metali ciężkich w ekstraktach glebowych. Procedura analizy obejmująca przygotowanie próbek z zastosowaniem wody królewskiej jest opisana w normach [35, 36]. Procedury oznaczania rtęci w ekstrakcie z gleby techniką zimnych par absorpcyjnej spektrometrii atomowej (CV-AAS) oraz techniką zimnych par absorpcyjnej fluorescencyjnej spektrometrii atomowej (CV-AFS) zostały opisane w pol-

skiej normie PN-ISO 16772 [35]. Granica oznaczalności metody wynosi co najmniej $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, a pomiaru absorpcji należy dokonać przy długości fali analitycznej $\lambda = 253,7 \text{ nm}$.

Zarówno w przypadku dokonywania pomiarów metodą CV-AAS, jak i CV-AFS, spektrometr absorpcji atomowej powinien być wyposażony w lampę rtęciową z katodą wnątkową lub bezelektrodową lampę wyładowczą. Wskazane jest również, aby spektrometr fluorescencji atomowej (AFS) wyposażony był w lampę rtęciową z filtrem 254 nm oraz fotopowielacz do wykrywania promieniowania fluorescencyjnego [35].

Do analizy zawartości kadmu, chromu, kobaltu, miedzi, ołowiu, manganu, niklu i cynku w ekstraktach glebowych według normy [36] stosuje się płomieniową absorpcyjną spektrometrię atomową (F-AAS) oraz elektrotermiczną absorpcyjną spektrometrię atomową (ET-AAS). Oznaczanie metodą F-AAS kadmu, manganu i cynku w ekstraktach glebowych, w przeliczeniu na suchą masę, można wykonać powyżej 2 mg kg^{-1} , miedzi powyżej 5 mg kg^{-1} , chromu, kobaltu i niklu powyżej 12 mg kg^{-1} , a ołowiu powyżej 15 mg kg^{-1} . Poniżej podanych wartości granicznych należy stosować metodę ET-AAS. W przypadku stosowania techniki F-AAS do oznaczania chromu i manganu w płomieniu powietrze/acetylen należy dodać do próbki roztwór chlorku lantanu(III). Pomiaru absorpcji dla niklu należy dokonać przy długości fali analitycznej $\lambda = 232 \text{ nm}$ i wybrać szerokość widma $0,2 \text{ nm}$, aby oddzielić linię analityczną od sąsiadujących linii nieabsorbujących. Pomiar absorpcji kadmu należy wykonać przy $\lambda = 228,8 \text{ nm}$, chromu $\lambda = 357,9 \text{ nm}$, kobaltu $\lambda = 240,7 \text{ nm}$, miedzi $\lambda = 324,8 \text{ nm}$, ołowiu $\lambda = 217 \text{ nm}$, manganu $\lambda = 279,5 \text{ nm}$ oraz cynku przy $\lambda = 213,9 \text{ nm}$. Przy oznaczeniu chromu głównymi czynnikami interferującymi jest żelazo, glin, wapń oraz magnez. Natomiast w oznaczaniu manganu przeszkadzają jony żelaza i krzemu. W przypadku metody ET-AAS pomiar absorpcji dla poszczególnych pierwiastków wykonuje się przy takich samych długościach fal jak przy AAS [36].

5. WNIOSKI

Przegląd aktualnych norm do analizy zanieczyszczeń środowiska prowadzi do wniosku, że istnieją normy umożliwiające wykonywanie wielu analiz, które powinny być stosowane w celu poznania stanu środowiska. W procedurach analitycznych

opisanych w normach do analizy zanieczyszczeń organicznych najpowszechniej wykorzystuje się techniki chromatograficzne, a do analizy zanieczyszczeń nieorganicznych techniki spektrometrii atomowej.

Dokonany przegląd umożliwia wybór znormalizowanej techniki i procedury analitycznej w zależ-

ności od potrzeby wykonania badania zanieczyszczenia poszczególnych elementów środowiska jak i dostępności aparatury analitycznej w laboratorium. Na podstawie niniejszego przeglądu można ocenić zakresy stężeń zanieczyszczeń, które mogą być oznaczane za pomocą poszczególnych norm.

LITERATURA

- [1] PN-ISO 8186:2000. Powietrze atmosferyczne – Oznaczanie stężenia masowego tlenku węgla – Metoda chromatografii gazowej.
- [2] PN-Z-04031-9:1994. Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości aniliny i jej pochodnych – Oznaczanie aniliny w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą chromatografii gazowej.
- [3.] PN-EN 14662-2:2008. Jakość powietrza atmosferycznego – Standardowa metoda pomiaru stężeń benzenu – Część 2: Pobieranie próbek za pomocą pompy, desorpcja rozpuszczalnikiem i analiza metodą chromatografii gazowej.
- [4] PN-EN 15549:2011. Jakość powietrza – Standardowa metoda oznaczania stężenia benzo(a)pirenu w powietrzu atmosferycznym.
- [5] PN-Z-04237:1994. Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie dwuchlorometanu, 1,2-dwuchloroetanu, trójchloroetylenu i czterochloroetylenu w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą chromatografii gazowej.
- [6] PN-Z-04106-4:1994. Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości miedzi i jej związków – Oznaczanie miedzi i jej związków w pyłe zawieszonym w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [7] PN-Z-04124-4:1994. Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości niklu i jego związków – Oznaczanie niklu i jego związków w pyłe zawieszonym w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [8] PN-Z-04125-4:1994. Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości manganu i jego związków – Oznaczanie manganu i jego związków w pyłe zawieszonym w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [9] PN-Z-04126-5:1994. Ochrona czystości powietrza – Badania zawartości chromu i jego związków – Oznaczanie chromu i jego związków w pyłe zawieszonym w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [10] PN-Z-04254:1997. Ochrona czystości powietrza – Oznaczanie metali ciężkich (Pb, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni) i ich związków w pyłe zawieszonym w powietrzu atmosferycznym (imisja) metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [11] PN-EN 14902:2010. Jakość powietrza atmosferycznego – Standardowa metoda oznaczania Pb, Cd, As i Ni we frakcji PM10 pyłu zawieszzonego.
- [12] PN-EN ISO 14911:2002. Jakość wody – Oznaczanie Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} za pomocą chromatografii jonowej – Metoda dla wód i ścieków (w wodzie do picia, wodzie powierzchniowej, ściekach).
- [13] PN-EN ISO 10304-3:2001. Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą cieczowej chromatografii jonowej – Część 3: Oznaczanie chromianów, jodków, siarczynów, tiocyjanów i tiosiarczanów.

- [14] PN-EN ISO 10304-4:2002. Jakość wody – Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej – Część 4: Oznaczanie chloranów, chlorków i chlorynów w wodach mało zanieczyszczonych.
- [15] PN-EN ISO 15682:2004. Jakość wody – Oznaczanie chlorków metodą analizy przepływowej (CFA i FIA) z detekcją fotometryczną lub potencjometryczną.
- [16] PN-EN ISO 7980:2002. Jakość wody – Oznaczanie wapnia i magnezu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej.
- [17] PN-ISO 9964-1/Ak:1997. Jakość wody – Oznaczanie sodu i potasu – Oznaczanie sodu w ściekach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (Arkusze krajowe).
- [18] PN-ISO 9964-2/Ak:1997. Jakość wody – Oznaczanie sodu i potasu – Oznaczanie potasu w ściekach metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (Arkusze krajowe).
- [19] PN-ISO 9964-1:1994. Jakość wody – Oznaczanie sodu i potasu – Oznaczanie sodu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [20] PN-ISO 9964-2:1994. Jakość wody – Oznaczanie sodu i potasu – Oznaczanie potasu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [21] PN-ISO 9964-3:1994. Jakość wody – Oznaczanie sodu i potasu – Oznaczanie sodu i potasu metodą emisyjnej spektrometrii płomieniowej.
- [22] PN-EN 1233:2000. Jakość wody – Oznaczanie chromu – Metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [23] PN-EN ISO 12020:2002. Jakość wody – Oznaczanie glinu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej.
- [24] PN-EN ISO 5961:2001. Jakość wody – Oznaczanie kadmu metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [25] PN-ISO 9965:2001. Jakość wody – Oznaczanie selenu – Metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej (technika wodorkowa).
- [26] PN-EN ISO 15586:2005. Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym.
- [27] PN-ISO 8288:2002. Jakość wody – Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu – Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu.
- [28] PN-EN ISO 23631:2009. Jakość wody – Oznaczanie dalaponu, kwasu trichlorooctowego i wybranych kwasów halogenooctowych – Metoda z zastosowaniem chromatografii gazowej (z detekcją GC-ECD i/lub GC-MS) po ekstrakcji ciecz-ciecz i derywatywacji.
- [29] PN-EN ISO 10695:2004. Jakość wody – Oznaczanie wybranych związków azoto- i fosforoorganicznych – Metody chromatografii gazowej.
- [30] PN-EN ISO 15680:2008. Jakość wody – Oznaczanie wybranych jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, naftalenu i niektórych związków chlorowanych metodą chromatografii gazowej z zastosowaniem techniki wyłukiwania i wyłapywania oraz desorpcji termicznej.
- [31] PN-EN ISO 17993:2005. Jakość wody – Oznaczanie 15 wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w wodzie metodą HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz.
- [32] PN-ISO 11264:2010. Jakość gleby – Oznaczanie herbicydów – Metoda HPLC z wykrywaniem za pomocą UV.
- [33] PN-ISO 13877:2004. Jakość gleby – Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – Metoda z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej.
- [34] PN-ISO 18287:2008. Jakość gleby – Oznaczanie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (PAH) – Metoda chromatografii gazowej z detekcją za pomocą spektrometrii mas (GC-MS).
- [35] PN-ISO 16772:2009. Jakość gleby – Oznaczanie zawartości rtęci metodą spektrometrii atomowej techniką zimnych par lub metodą fluorescencyjnej spektrometrii atomowej techniką zimnych par w ekstraktach uzyskanych z gleby z zastosowaniem wody królewskiej.
- [36] PN-ISO 11047:2001. Jakość gleby – Oznaczanie kadmu, chromu, kobaltu, miedzi, ołowiu, manganu, niklu i cynku w ekstraktach gleby wodą królewską – Metody płomieniowej i elektrotermicznej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.