

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA**  
**WYDZIAŁ INŻYNIERII I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ**

Rozprawa doktorska

Oznaczanie krzemu w materiałach cynko i ołowionośnych:  
tlenkowych i siarczkowych koncentraty cynku i ołowiu, rudach  
cynkowo-ołowiowych oraz odpadach techniką ICP-OES –  
walidacja metody

mgr inż. Artur Przybyła

Zakłady Górniczo-Hutnicze „BOLESŁAW” S.A.

Promotor: prof. dr hab. inż. Zbigniew Wzorek

Promotor pomocniczy: dr inż. Joanna Kuc

Kraków; maj 2022

*Dziękuję mojemu Promotorowi,  
prof. dr hab. inż. Zbigniewowi Wzorkowi  
za trud opieki i wszelką pomoc  
Promotorowi pomocniczemu  
dr inż. Joannie Kuc  
za cenne uwagi i doskonałą współpracę.  
Dyrektorowi Technicznemu ZGH „BOLESŁAW” S.A.  
mgr inż. Pawłowi Grzebinodze  
za wsparcie i motywację  
Rodzinie za cierpliwość i wiarę.*

# Spis treści

<b>Oświadczenie autora</b>	5
<b>Informacje o autorze</b>	6
<b>Streszczenie, abstract</b>	11
<b>1. Wstęp</b>	13
<b>2. Cel i zakres pracy</b>	14
<b>3. Hipotezy pracy</b>	15
<b>4. Część literaturowa</b>	16
4.1. Krzem i jego właściwości	16
4.2. Mineralizacja mikrofalowa – możliwości i zastosowanie	18
4.3. Optyczna spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie – charakterystyka techniki	25
4.4. Oznaczanie krzemu w koncentratkach, rudach cynku i ołowiu oraz odpadach – przegląd metod	31
4.5. Walidacja metody	33
4.5.1. Testy statystyczne	34
4.5.2. Zakres roboczy	35
4.5.3. Liniowość i czułość	36
4.5.4. Selektywność i odporność	38
4.5.5. Granica wykrywalności i oznaczalności	39
4.5.6. Dokładność	41
4.5.7. Precyzja	41
4.5.8. Poprawność	43
4.5.9. Niepewność pomiaru	46
<b>5. Część doświadczalna i dyskusja wyników</b>	50
5.1. Odczynniki, materiały i aparatura	50
5.2. Materiał badawczy	51
5.3. Dobór temperatury i czasu mineralizacji	52
5.4. Dobór odczynników oraz ich ilości. Parametry pomiaru ICP-OES	53
5.5. Ustalenie zakresu roboczego metody	55
5.6. Kalibracja spektrometru w pozycji aksjalnej	56
5.7. Kalibracja spektrometru w pozycji radialnej	82
5.8. Porównanie wybranych parametrów w układzie aksjalnym i radialnym	96
5.9. Dobór mieszaniny reakcyjnej	98
5.10. Granica wykrywalności i oznaczalności	107
5.11. Precyzja metody	109
5.12. Porównanie metod ICP-OES i UV-VIS (referencyjnej)	114
5.13. Poprawność metody	114

5.14. Odporność metody	122
5.15. Selektywność metody	123
5.16. Niepewność pomiaru	127
5.17. Detekcja spektrofotometryczna – alternatywa dla ICP?	136
5.18. Procedura analityczna	149
<b>6. Wnioski</b>	152
<b>7. Wykaz tabel i rysunków</b>	155
<b>8. Literatura</b>	158

## Oświadczenie autora pracy

Świadom odpowiedzialności prawnej oświadczam, że niniejsza praca doktorska została napisana przez mnie samodzielnie pod kierunkiem Promotora i nie zawiera treści uzyskanych w sposób niezgodny z obowiązującymi przepisami. Oświadczam również, że przedstawiona praca nie była wcześniej przedmiotem procedur związanych z uzyskaniem stopnia naukowego. Oświadczam ponadto, że niniejsza wersja pracy jest identyczna z załączoną wersją elektroniczną.

Data pracy

Podpis autora pracy

# Informacje o autorze

## PRZEBIEG KARIERY ZAWODOWEJ

2021 - obecnie

**Auditor techniczny stażysta w zakresie certyfikacji wyrobów oraz jednostek notyfikowanych i inspekcyjnych (nawozy)**  
Polskie Centrum Akredytacji w Warszawie

2020 - obecnie

**Auditor wiodący w zakresie laboratoriów badawczych**  
Polskie Centrum Akredytacji w Warszawie

2014 - obecnie

**Auditor techniczny w zakresie laboratoriów badawczych (m.in. wody, ścieki, paliwa stałe, nawozy, gleby)**  
Polskie Centrum Akredytacji w Warszawie

02.2019 - obecnie

**Kierownik Zespołu Laboratoriów Badawczych w laboratorium akredytowanym przez Polskie Centrum Akredytacji AB 1140**  
Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław” S.A. w Bukowni

06.2013 - 01.2019

**Z-ca Kierownika ds. Laboratorium Chemicznego Zespołu Laboratoriów Badawczych w laboratorium akredytowanym przez Polskie Centrum Akredytacji AB 1140**  
Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław” S.A. w Bukowni

03.2008 - 05.2013

**Specjalista, Starszy Specjalista a następnie Z-ca Kierownika Zespołu Laboratoriów Badawczych w laboratorium akredytowanym przez Polskie Centrum Akredytacji AB 1140**  
Bol-Therm Sp. z o.o. w Bukowni

07.2007 - 02.2008

**Laborant chemiczny w laboratorium akredytowanym przez Polskie Centrum Akredytacji AB 945**  
Biuro Urządzania Lasu i Geodezji Leśnej w Krakowie

## WYKSZTAŁCENIE

10.2009 - 06.2010

**Studia Podyplomowe w zakresie Metrologia chemiczna na Wydziale Chemicznym**  
Uniwersytet Warszawski

10.2008 - 01.2009

**Studia Podyplomowe w zakresie Chemia analityczna w przemyśle i ochronie środowiska na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki**  
Akademia Górniczo - Hutnicza

10.2002 - 06.2007

**Studia Magisterskie jednolite na kierunku Technologia Chemiczna w zakresie Proekologiczne Technologie Nieorganiczne na Wydziale Inżynierii i Technologii Chemicznej**  
Politechnika Krakowska

## KURSY, SZKOLENIA, CERTYFIKATY

17.12.2005 - 14.01.2006

**Kurs komputerowy I stopnia - Krajowa Fundacja Oświatowa**

19.05-01.07.2007

**Asystent systemu zarządzania jakością wg kryteriów PCBC - uzyskany tytuł audytora wewnętrznego oraz asystenta systemu zarządzania jakością - Centrum Szkolenia i Organizacji Systemów Jakości Politechniki Krakowskiej**

27.09.2007

**Obsługa analizatora węgla i siarki SC 144 DR - LECO**

28.09.2007

**Obsługa analizatora do oznaczania zawartości azotu typu Kjeltec 2200 wraz z mineralizatorem firmy FOSS - Medilab**

15.10.2007

**Nowa Statistica 8 bliżej Ciebie - Statsoft Polska**

20.11.2007

**Obsługa spektrometru absorpcji atomowej Solar 969 - Spectro-Lab**

02-04.04.2008

**Szacowanie niepewności metod w laboratorium chemicznym - warsztaty - CE2**

11.07.2008

**Obsługa, eksploatacja i wykonywanie oznaczeń dla urządzeń: fotometr NANOCOLOR 400D oraz termostat Vario 2 - AQUA LAB**

15.10.2008

**Obsługa spektrometru absorpcji atomowej Solar 919, Solar S4 oraz przystawki do generacji wodorków VP90 - Spectro-Lab**

27.11.2008

**Obsługa spektrofotometru DR 5000 firmy Hach-Lange - Alchem**

25.02.2009

**Obsługa destylatora z parą wodną VELP UDK 132 - Alchem**

10.2009 - 06.2010

**Zajęcia audytoryjne i laboratoryjne - Główny Urząd Miar**

20-21.03.2010; 15-16.05.2010; 12-13.06.2010

**System zarządzania w laboratorium. Zadania kierownika ds. jakości i kierownictwa technicznego. Audit wewnętrzny w laboratorium - Polskie Centrum Akredytacji**

16.04.2010

**Obsługa miernika pH i przewodności typu Seven Multi S47 - Mettler Toledo**

29.04.2010

**Obsługa aparatu do automatycznego miareczkowania 702, 716 oraz 877 Titrino Plus - Metrohm**

29.11.2010

**Oznaczanie ciepła spalania w węglu kamiennym i obliczanie wartości opałowej. Oznaczanie zawartości popiołu w węglu - CLPB**

30.11.2010

**Oznaczanie zawartości siarki całkowitej i węgla pierwiastkowego w węglu - CLPB**

18.10.2011; 16.02.2012; 23.08.2012

**Obsługa spektrometru AAnalyst 800 z oprogramowaniem WinLab32 - Perkin Elmer**

29.10.2011 - 19.06.2012

**Kurs języka angielskiego - poziom A1 Beginner - CEBIS**

03.07.2012

**Sterowanie jakością pracy w laboratorium: materiały odniesienia i badania biegłości - LGC Standards**

04.04.2013

**Szkolenie wstępne dla ekspertów laboratoriów badawczych i wzorcujących - Polskie Centrum Akredytacji**

16-17.04.2014

**Szkolenie okresowe BHP dla pracodawców i innych osób kierujących pracownikami - Centrum Kształcenia i Promocji Kadr**

15.10.2014

**DAB-07 - wymagania akredytacyjne w obszarze regulowanym prawnie - CE2**

13-14.11.2014

**Kompetencje i obowiązki kierownictwa do spraw jakości oraz spraw technicznych w laboratorium akredytowanym - CE2**

15.04.2015

**Walidacja metody ICP-OES - CE2**

06.05.2015

**Szkolenie uzupełniające dla ekspertów/auditorów stażystów na auditorów technicznych laboratoriów badawczych i wzorcujących - Polskie Centrum Akredytacji**

18-20.11.2015

**Działania korygujące, zapobiegawcze, odstępstwa i badania niezgodne z wymaganiami. Doskonalenie systemu zarządzania w laboratorium - CE2**

30.11.2015

**Bezpieczeństwo pracy w laboratorium. Sprawne działanie w warunkach szkodliwych - CE2**

08-09.06.2016

**Podjęcie procesowe w systemie zarządzania w laboratorium badawczym z uwzględnieniem planowanych zmian normy PN-EN ISO/IEC 17025 - CE2**

30.06.2016

**Obsługa miernika Sevem Excellence - Mettler Toledo**

19-21.10.2016

**Nadzorowanie wyposażenia, spójność pomiarowa, zapewnienie jakości badań. Wymagania PCA: DA-05 i znowelizowanego DA-06 oraz DAB-07 - CE2**

31.01.2017

**Interpretacja świadectw wzorcowania wyposażenia pomiarowego oraz certyfikatów materiałów odniesienia w laboratorium analitycznym i fizykochemicznym - POLLAB**

01-02.2017

**Statystyczne metody analizy danych w PT/ILC wg norm ISO 17043, ISO 5725 oraz ISO 13528:2015 - przegląd i charakterystyka z przykładami stosowania - POLLAB**

25.05.2017

**Warsztaty dla auditorów i ekspertów technicznych oceniających laboratoria wykonujące badania chemiczne i właściwości fizycznych oraz pobieranie próbek wody, ścieków, gleby, nawozów i paliw - Polskie Centrum Akredytacji**

15-16.11.2017

**Testy statystyczne w pracach laboratoryjnych: zastosowania, kryteria doboru, reguły wnioskowania i interpretacja wyników - POLLAB**

21-23.11.2017

**System zarządzania według normy ISO/IEC 17025:2017 - Polskie Centrum Akredytacji**

27-29.11.2017

**Szkolenie dla auditorów wiodących PCA - Polskie Centrum Akredytacji**



01.12.2017

**Szkolenie doskonalące dla auditorów i ekspertów technicznych oceniających laboratoria wykonujące badania odpadów - Polskie Centrum Akredytacji**

19.12.2017; 20.03.2018

**Obsługa analizatora rtęci AMA 254 - LECO**

09.02.2018

**Szkolenie dla auditorów wiodących i technicznych z obszaru nowelizacji normy ISO/IEC 17025 - Polskie Centrum Akredytacji**

12.04.2018

**Szkolenie okresowe BHP dla pracodawców i innych osób kierujących pracownikami - Centrum Kształcenia i Promocji Kadr**

23-24.04.2018

**Strategie szacowania niepewności pomiaru - warsztaty dla zaawansowanych - POLLAB**

25.07.2018

**Obsługa i użytkowanie destylatora VELP UDK 139 - VWR International**

22.08.2018

**Obsługa kalorymetru AC 500 - LECO**

10-12.09.2018

**Analiza danych w laboratorium - POLLAB**

23.10.2018

**Zarządzanie ryzykiem i szansami w laboratorium - POLLAB**

07-09.11.2018

**Auditor Wewnętrzny Zintegrowanych Systemów Zarządzania wg norm ISO 9001:2015, ISO 14001:2015, ISO 45001 - BSI Group Polska**

19-20.11.2018

**Dokumentowanie systemu zarządzania oraz funkcjonowania laboratorium na podstawie normy ISO/IEC 17025:2018 - POLLAB**

12.03.2019

**Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 - omówienie zmian - LabConsulting**

03.04.2019

**Etyka i przeciwdziałanie korupcji w organizacji - Avenhansen**

26.06.2019

**Rola kadry kierowniczej w systemie zarządzania środowiskowego - TUV NORD**

23.07.2019

**Kurs w zakresie pomiarów oświetlenia elektrycznego na stanowiskach pracy - TARBONUS**

09-11.09.2019

**Implementacja wymagań normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 procesem doskonalenia działalności laboratorium - POLLAB**

15-16.10.2019

**Podstawy teoretyczne, obsługa i konserwacja optycznego spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) model iCAP7400 z automatycznym podajnikiem próbek oraz przystawką do generacji lotnych wodorków - Spectro-Lab**

18-20.11.2019

**Zagrożenie hałasem i wibracją w środowisku pracy - CIOP**

03.12.2019

**Zasady stwierdzania zgodności wyników badań z wymaganiami/specyfikacjami w ramach analizy ryzyk i szans w ujęciu znowelizowanej normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 - POLLAB**

20-21.02.2020

**Teoretyczne i praktyczne aspekty pobierania próbek ścieków wg normy PN-ISO 5667-10:1997. Wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 w zakresie pobierania próbek - POLLAB**

14-15.05.2020

**Podstawy teoretyczne, obsługa i konserwacja mineralizatora mikrofalowego ETHOS ET firmy Milestone - Spectro-Lab**

14-15.05.2020

**Podstawy teoretyczne, obsługa i konserwacja spektrometru absorpcji atomowej (AAS) model iCE3300 w wersji płomieniowej- Spectro-Lab**

02-03.07.2020

**Drgania mechaniczne o ogólnym działaniu oraz przenoszone przez kończyny górne, budżet niepewności i weryfikacja metody, obsługa miernika drgań Vib008 i kalibratora drgań K-20 - Ekohigiena**

05-06.10.2020

**Doskonalenie kompetencji kierownika laboratorium - CE2**

12-13.10.2020

**Pyły w środowisku pracy. Ocena ryzyka i zapobieganie narażeniu na pyły poprzez stosowanie środków ochrony zbiorowej - CIOP**

18-19.03.2021

**Oznaczanie frakcji respirabilnej kwarcu i krystobalitu metodą FTIR wg Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy 2012, nr 4(74) - Ekohigiena**

## PUBLIKACJE NAUKOWE W CZASOPISMACH I MATERIAŁACH KONFERENCYJNYCH

**Artur Przybyła, Joanna Kuc, Zbigniew Wzorek. *A New Approach to the Determination of Silicon in Zinc, Lead-Bearing Materials and in Waste Using the ICP-OES Method*. *Molecules* 2022, 27(10), 3059, <https://doi.org/10.3390/molecules27103059>**

**Andrzej Jarosiński, Artur Przybyła. *Precipitation of jarosite as a purifying procedure of solution obtained after Leaching of zinc secondary material*. *Polish Journal of Chemical Technology* 12,4, 36-39, 2010**

**Andrzej Jarosiński, Sylwester Żelazny, Artur Przybyła. *Elimination of chloride and fluoride from raw zinc oxides derived from steel dusts processing*. *Mineralia Slovakia*, 3,321-322,2010**

**Artur Przybyła, Andrzej Jarosiński. *Strącanie jarosytu jako sposób oczyszczania roztworu po ługowaniu wtórnego surowca cynkonośnego*. VII Konferencja "Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle i rolnictwie. Szczecin, 2010, 155-158. Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie**

# Streszczenie

Przedstawiona praca doktorska obejmuje walidację metody oznaczania krzemu w materiałach cynko i ołowionośnych: tlenkowych i siarczkowych koncentraty cynku i ołowiu, rudach cynkowo-ołowiowych oraz odpadach techniką ICP-OES. Głównym celem badań było opracowanie metody oznaczania krzemu techniką ICP-OES po mineralizacji mikrofalowej oraz ustalenie optymalnych warunków poszczególnych etapów analitycznych.

Opracowanie metody obejmowało: ustalenie temperatury i czasu mineralizacji, składu oraz ilości mieszaniny użytej do mineralizacji oraz wyznaczenie poszczególnych parametrów walidacji metody: zakresu roboczego, liniowości, czułości, granicy wykrywalności i oznaczalności, selektywności, odporności, precyzji, poprawności i niepewności rozszerzonej pomiaru.

Praca została podzielona na 8 części, z czego pierwszą, drugą i trzecią stanowi wstęp, przedstawienie celu i zakresu pracy oraz hipotez pracy.

Czwarta część to omówienie literatury dotyczącej najważniejszych zagadnień poruszanych w pracy: krzem i jego właściwości, mineralizacja mikrofalowa – możliwości i zastosowanie, optyczna spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie – charakterystyka techniki, przegląd metod dotyczących oznaczania krzemu w koncentraty, rudach cynku i ołowiu, odpadach oraz walidacja metody.

Piąta część pracy to wyniki badań i dyskusja. Zaprezentowano otrzymane wyniki oraz omówiono je. Ustalono kryteria akceptacji poszczególnych parametrów walidacyjnych, dokonano obliczeń statystycznych. Opisano badania obejmujące sprawdzenie: zakresu liniowości krzywej kalibracyjnej, wyznaczenie zakresu roboczego metody, osiągniętej powtarzalności metody, poprawności uzyskiwanych wyników oznaczeń oraz szacowania niepewności. Na podstawie badań liniowości krzywej kalibracyjnej stwierdzono, że jej przebieg jest liniowy do stężenia krzemu 100 mg/L, wyznaczony zakres roboczy wynosi 0,10% - 50%. Badania precyzji metody, na podstawie których sprawdzono osiągniętą powtarzalność, wykonano dla dziewięciu rodzajów próbek rzeczywistych: siarczków cynku, tlenków cynku, rudy cynkowo-ołowiowej, siarczku ołowiu oraz odpadów cynkonośnych. Wykonano osiem serii oznaczeń, odpowiadającym różnym poziomom stężenia krzemu. Precyzję wyrażoną jako współczynnik zmienności osiągnięto w granicach 1,2% - 10,0%. Poprawność uzyskiwanych wyników oznaczania sprawdzono poprzez wykonanie analizy certyfikowanych materiałów odniesienia. Poprawność wyrażoną jako bias otrzymano w granicach 2,0% - 16,6%. Oszacowano niepewność rozszerzoną metody, która jest funkcją wykładniczą zależności od stężenia, wartość niepewności rozszerzonej na początku zakresu pomiarowego wynosi 33,3%, na końcu zakresu pomiarowego spada do wartości 4,0%.

W szóstej części przedstawiono wnioski z przeprowadzonych badań. Siódma część zawiera wykaz tabel i rysunków. Ostatnia, ósma część to spis literatury wykorzystywanej w tej pracy.

# Abstract

The presented doctoral thesis covers the validation of the silicon determination method in zinc and lead-bearing materials: zinc and lead oxide and sulphide concentrates, zinc-lead ores and waste using the ICP-OES technique. The main objective of the research was to develop a method for determining silicon using the ICP-OES technique after microwave mineralization and to determine the optimal conditions for individual analytical steps.

The development of the method included: determination of the temperature and time of mineralization, composition and quantity of the mixture used for mineralization and determination of individual parameters of the method validation: working range, linearity, sensitivity, limit of detection and determination, selectivity, resistance, precision, correctness and uncertainty of extended measurement.

The work has been divided into 8 parts, of which the first, second and third are an introduction, presentation of the aim and scope of the work as well as work hypotheses.

The fourth part is an overview of the literature on the most important issues discussed in the work: silicon and its properties, microwave mineralization - possibilities and applications, optical emission spectrometry with inductively induced plasma - technical characteristics, review of methods for determining silicon in concentrates, zinc and lead ores, waste and method validation.

The fifth part of the work is research results and discussion. The obtained results were presented and discussed. Acceptance criteria for individual validation parameters were established, and statistical calculations were made. The tests include checking: the linearity range of the calibration curve, determination of the working range of the method, the achieved repeatability of the method, the correctness of the obtained results, and the estimation of uncertainty. On the basis of the linearity tests of the calibration curve, it was found that its course is linear up to the silicon concentration of 100 mg / l, the determined working range is 0.10% - 50%. Precision tests of the method, on the basis of which the achieved repeatability was checked, were carried out for nine types of real samples: zinc sulphides, zinc oxides, zinc-lead ore, lead sulphide and zinc-bearing waste. Eight series of determinations were performed, corresponding to different levels of silicon concentration. The precision expressed as the coefficient of variation was achieved within 1.2% - 10.0%. The correctness of the obtained results was checked by analyzing certified reference materials. Correctness expressed as bias was obtained within the range of 2.0% - 16.6%. The expanded uncertainty of the method was estimated, which is an exponential function of the concentration dependence, the expanded uncertainty value at the beginning of the measuring range is 33.3%, at the end of the measuring range it drops to 4.0%.

The sixth part presents the conclusions of the conducted research. The seventh part contains a list of tables and figures. The last, eighth part is a list of literature used in this work.

# 1. Wstęp

W Europie jest kilka koncernów i producentów niezrzeszonych produkujących cynk elektrolityczny. Są to grupa Glencore (ok. 800 tys. ton rocznie), w skład której wchodzi zakłady: Asturiana de Zinc (Hiszpania), Porto Vesme (Włochy), Nordenham (Niemcy); grupa Nyrstar obecnie Trafigura (ok. 600 tys. ton), zrzeszająca Balen (Belgia), Budel (Holandia), Auby (Francja) oraz grupa New Boliden (ok. 500 tys. ton) skupiająca firmy Kokkola (Finlandia), Odda (Norwegia). Wśród producentów niezrzeszonych można wymienić przedsiębiorstwo KCM Czelabińsk (Rosja) produkujące ok. 200 tys. ton cynku łącznie, KCM Plovdiv (Bułgaria) - ok. 80 tys. ton rocznie i Zakłady Górniczo-Hutnicze ZGH „Bolesław” (Polska), w których roczna produkcja cynku elektrolitycznego wynosi ok. 160 tys. ton. Podane wielkości produkcji uzyskano od Głównego Technologa ZGH „Bolesław”, w celu poglądu na wielkość skali produkcji koncentratów cynku na rynku w Europie.

Zawartość krzemu w takich materiałach musi być monitorowana, ponieważ nadmiar krzemu jest niekorzystny w procesie prażenia fluidalnego ze względu na spiekanie warstwy fluidalnej i tworzenie niskotopliwych krzemianów oraz w procesie sedymentacji po ługowaniu neutralnym, gdyż krzemionka koloidalna utrudnia sedymentację fazy stałej po ługowaniu.

Standardowa metoda oznaczania krzemu w wymienionych materiałach polega na analizach spektrofotometrycznych UV-VIS po mineralizacji w kwasie nadchlorowym w układzie otwartym, a następnie stopieniu próbki w wodorotlenku potasu i pomiarze żółtego zabarwienia poprzez reakcję zdysocjowanego krzemu z molibdenianem amonu. Kwas nadchlorowy jest wybuchowy i stanowi niebezpieczeństwo podczas prowadzonych prac laboratoryjnych. Metoda UV-VIS natomiast ma szereg ograniczeń, związanych z wpływem matrycy na wynik pomiarów zawartości krzemu. Z tego powodu konieczne było opracowanie nowej, efektywniejszej i bezpieczniejszej metodyki oznaczania krzemu.

Zaproponowano roztwarzanie próbki w procesie mineralizacji mikrofalowej. Energia mikrofalowa w połączeniu z kwasem fluorowodorowym i azotowym pozwala na całkowity rozkład trudno rozpuszczalnych wiązań krzemu w materiałach cynkowych i ołowionośnych oraz przeniesienie krzemu do fazy ciekłej w postaci zdysocjowanej. Krzem oznaczano następnie metodą optycznej spektrometrii emisyjnej (ICP-OES).

Walidację metody przeprowadzono w oparciu o analizy certyfikowanych materiałów odniesienia.

Niniejsza praca została wykonana na potrzeby wdrożenia metody oznaczania krzemu w materiałach cynko i ołowionośnych oraz odpadach w Zakładach Górniczo-Hutniczych „Bolesław” w Bukownie.

## 2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy jest:

- opracowanie metody oznaczania krzemu w materiałach cynko i ołowionośnych: tlenkowych i siarczkowych koncentratów cynku i ołowiu, rudach cynkowo-ołowiowych i odpadach techniką ICP-OES po mineralizacji mikrofalowej poprzez:
  - identyfikację podstawowych parametrów mających wpływ na precyzję oraz poprawność oznaczania krzemu
  - dobór optymalnych warunków procesu mineralizacji (temperatura, czas mineralizacji)
  - dobór odczynników oraz ich ilości użytych w procesie mineralizacji
  - dobór zakresu pomiarowego na spektrometrze ICP-OES
  - dobór pozycji pomiarowej spektrometru ICP-OES
  - dobór zakresu roboczego metody poprzez ustalenie optymalnej masy próbki poddanej mineralizacji oraz objętości kolby miarowej, do której przenoszona jest próbka po mineralizacji
  - walidację metody

Zakres pracy obejmuje:

- doświadczalne zbadanie prawidłowości zaproponowanej procedury analitycznej
- opracowanie wyników uzyskanych badań wraz z ich dyskusją
- zaprezentowanie wykorzystania procedury analitycznej jako metody referencyjnej oznaczania krzemu metodą ICP-OES w materiałach cynko i ołowionośnych.

### 3. Hipotezy pracy

- Energia mikrofalowa w połączeniu z kwasem fluorowodorowym i azotowym pozwala na całkowity rozkład trudno rozpuszczalnych wiązań krzemu w materiałach cynko i ołowionośnych: tlenkowych i siarczkowych koncentratach cynku i ołowiu, rudach cynkowo-ołowiowych i odpadach.
- Dodatek kwasu chlorowodorowego do mieszaniny kwasów azotowego i fluorowodorowego nie wpływa na straty krzemu związane z powstaniem jego lotnych związków, pomaga w rozpuszczaniu powstałych soli kwasu fluorokrzemowego.
- Technika ICP-OES pozwala na pomiar krzemu z odpowiednią precyzją i poprawnością w próbkach zawierających kwas fluorowodorowy bez jego neutralizacji kwasem borowym stosując szklaną komorę mgielną oraz rozpylacz typu „Mira Mist” (z tworzywa sztucznego).
- Pomiar zawartości krzemu jest precyzyjny i poprawny stosując radialne ułożenie palnika w technice ICP-OES w zakresie 0,1% - 10%.

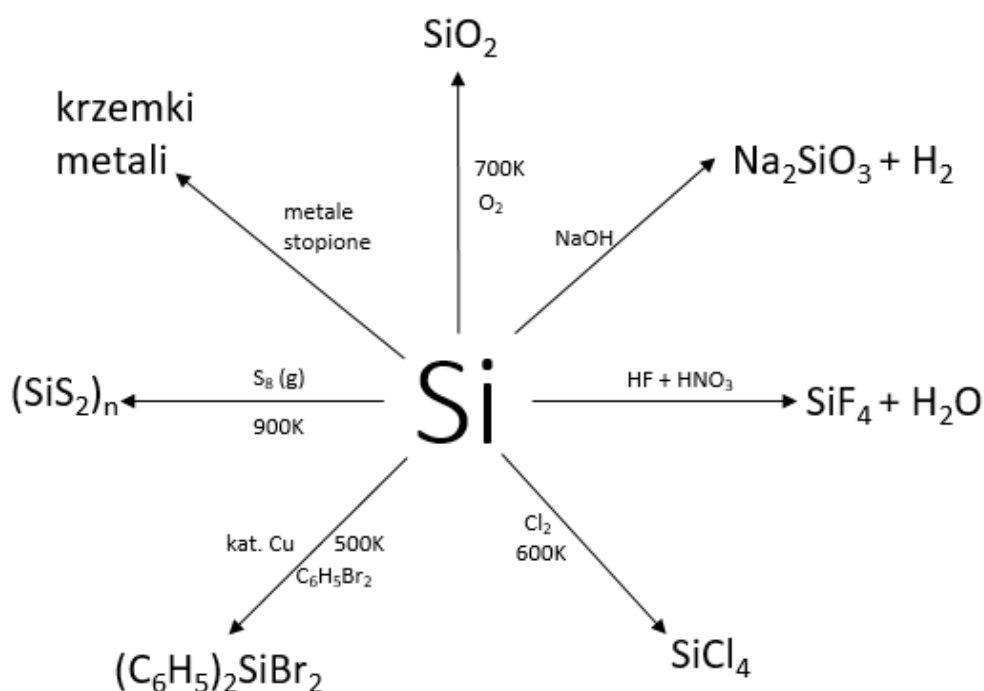
## 4. Część literaturowa

### 4.1 Krzem i jego właściwości

Krzem występuje wszechobecnie w litosferze i biosferze Ziemi. Jest drugim pierwiastkiem, po tlenie, w skorupie ziemskiej i stanowi ponad 25% jej masy, najczęściej występującej w postaci minerałów krzemianowych [1].

Krzem w temperaturze pokojowej jest substancją mało aktywną pod względem chemicznym, do czego przyczynia się fakt, że powierzchnia jego krystalitów pokryta jest zawsze cienką warstewką  $\text{SiO}_2$  [2].

Rysunek nr 1 przedstawia ważniejsze reakcje krzemu [2].



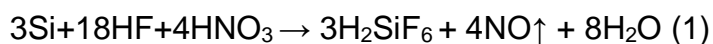
**Rysunek nr 1** Schemat ważniejszych reakcji, w które wstępuje krzem elementarny (wykonanie własne na podstawie [2])

Jednym z produktów reakcji  $\text{Si}$  jest tetrachlorek krzemu stosowany jako półprodukt w produkcji polikrzemu – wysoce czystej postaci krzemu, która jest wykorzystywana w przemyśle fotowoltaicznym w konwencjonalnych ogniwach słonecznych, a także



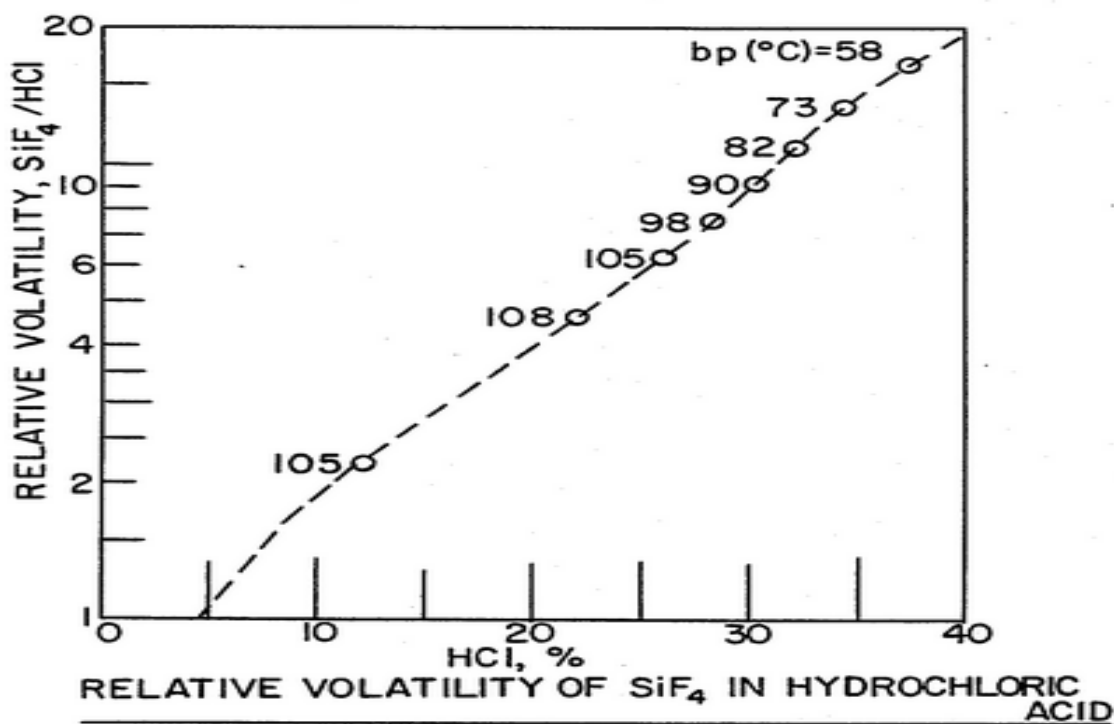
w przemyśle półprzewodników i światłowodów [3]. Kolejnym produktem jest polikrzemian. Jako półprzewodnik w tranzystorach, polikrzemian wykazuje lepsze właściwości niż german ze względu na jego zdolność do wytrzymywania temperatury 149°C (300°F) i przenoszenia większej mocy [4].

Krzem nie ulega działaniu kwasów z wyjątkiem mieszaniny kwasu azotowego i fluorowodorowego, w wyniku czego tworzy się kwas fluorokrzemowy, który po ogrzaniu rozkłada się zgodnie z przedstawionymi reakcjami [5]:



Kwas heksafluorokrzemowy znany jest tylko w postaci roztworów wodnych. Podczas ich zagęszczania ulega rozkładowi. Jest to mocny kwas dwuprotonowy. Jego sole, heksafluorokrzemiany, z wyjątkiem heksafluorokrzemianów litowców i heksafluorokrzemianu baru, są dobrze rozpuszczalne w wodzie [2].

Dodanie kwasu chlorowodorowego w niewielkich ilościach hamuje potencjalne straty krzemu w postaci lotnego fluorku krzemu zgodnie z rysunkiem nr 2 [6].

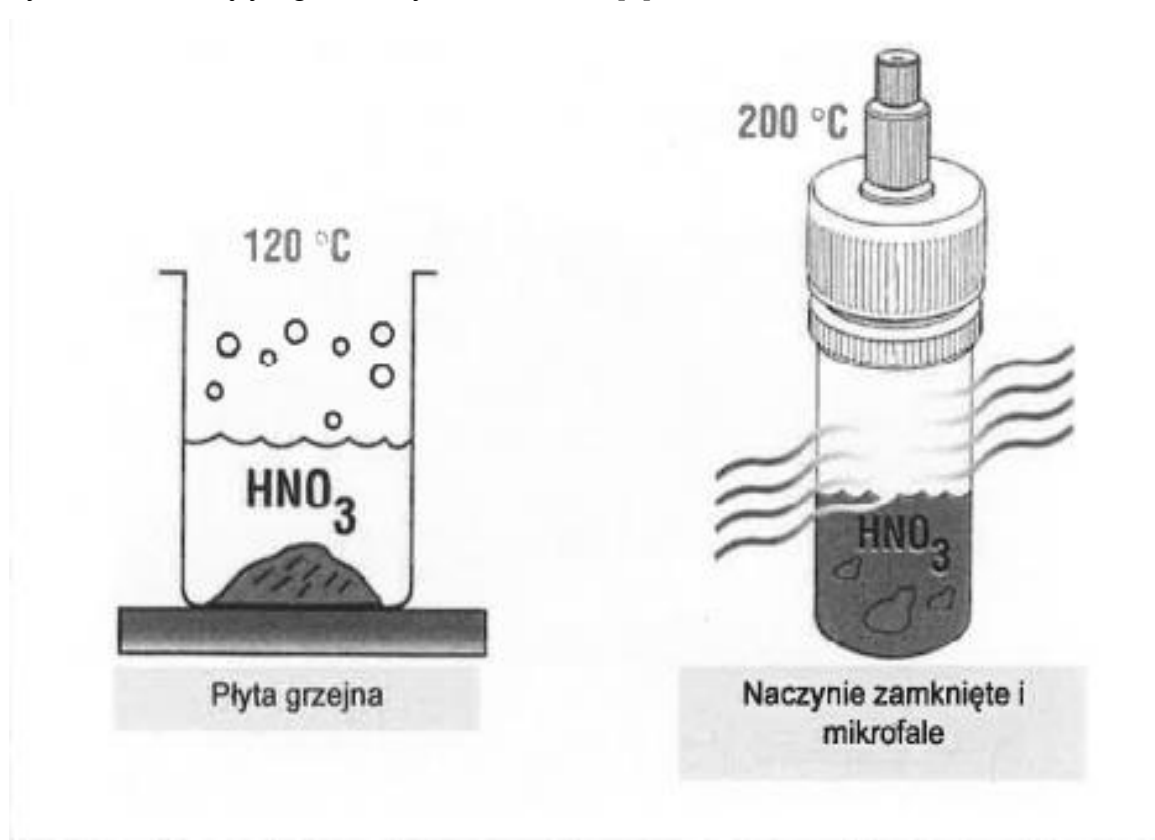


**Rysunek nr 2** Względna lotność fluorku krzemu w zależności od stężenia kwasu HCl [6]

## 4.2 Mineralizacja mikrofalowa – możliwości i zastosowanie

Zjawisko rozpuszczania zachodzi wówczas, gdy energia solwatacji przewyższa energię sieci krystalicznej. W ten sposób rozpuszczają się w wodzie związki jonowe, m.in. sole, jednak takie substancje jak: metale, stopy, minerały itd. nie rozpuszczają się w wodzie, bądź rozpuszczają się w stopniu ograniczonym. Jedynym sposobem przeprowadzenia próbki do roztworu jest roztwarzanie, a proces ten zachodzi z udziałem reakcji chemicznych [7]. Jednym ze sposobów jest roztwarzanie w układzie zamkniętym z użyciem energii mikrofalowej z zastosowaniem m.in. kwasów oraz ditlenku diwodoru. Mineralizacja mikrofalowa to uproszczona nazwa procesu mineralizacji wspomaganiej promieniowaniem mikrofalowym. Ogrzewanie z udziałem mikrofal jest bardziej efektywne niż ogrzewanie konwencjonalne, ponieważ energia mikrofal jest przekazywana wprost do wszystkich cząsteczek roztworu prawie jednocześnie bez ogrzewania naczynia [8].

Rysunek nr 3 przedstawia otwarty system ogrzewany za pomocą płyty grzewczej oraz system zamknięty ogrzewany mikrofalowo [9].



**Rysunek nr 3** Otwarte i zamknięte systemy grzewcze [9]

Kwasy używane w mineralizacji mikrofalowej można podzielić na dwie grupy:

- kwasy nieutleniające, takie jak: kwas chlorowodorowy, fluorowodorowy, fosforowy
- kwasy utleniające, takie jak: kwas azotowy, nadchlorowy (VII), siarkowy (VI) oraz nie będący kwasem nadtlenek wodoru [7].

Najbardziej uniwersalnym odczynnikiem stosowanym w procesach rozkładu próbek, a jednocześnie najczęściej stosowanym podstawowym utleniaczem jest kwas azotowy. Wynika to z faktu, że kwas ten jest powszechnie dostępny w handlu, w czystości odpowiedniej i wystarczającej do prowadzenia procesu mineralizacji próbek i nie przeszkadza w większości oznaczeń [10].

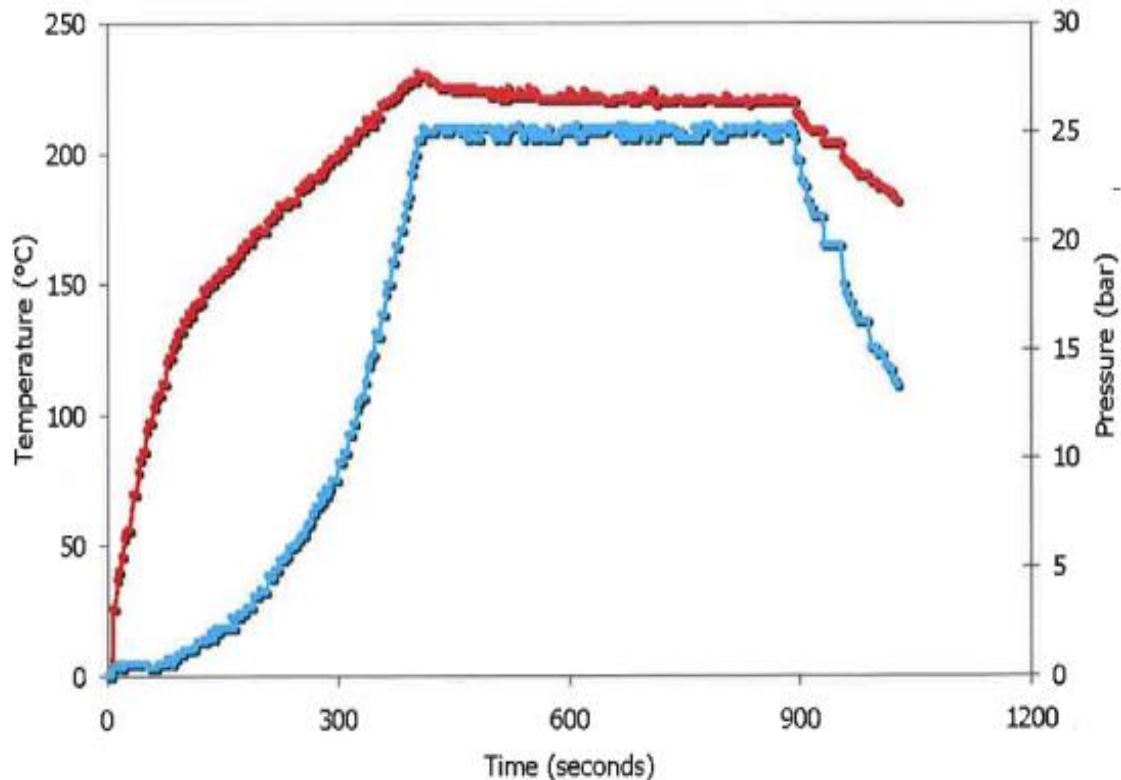
Kwas azotowy ma następujące właściwości:

- przy stężeniu 65% temperatura wrzenia wynosi 120°C
- moc utleniająca wzrasta razem ze stężeniem i temperaturą reakcji
- najbardziej popularny kwas do utleniania matryc organicznych z typową reakcją:



- rozpuszcza większość metali tworząc rozpuszczalne azotany, wyjątkami są Au i Pt (nie utleniają się) oraz Al., B, Cr, Ti i Zr (działają pasywnie)
- zazwyczaj mieszany z H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HCl i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [11].

Rysunek nr 4 przedstawia zależność ciśnienia od temperatury kwasu azotowego podczas ogrzewania mikrofalowego. Ciśnienie było podnoszone do 25 barów co dało temperaturę 225°C. Wykres przedstawiony na rysunku nr 4 wskazuje, że po około 400 sekundach prężność par i temperatura osiąga maksimum, oznacza to, że używając energii mikrofalowej i kwasu azotowego optymalne warunki mineralizacji można osiągnąć już po ok. 7 minutach.



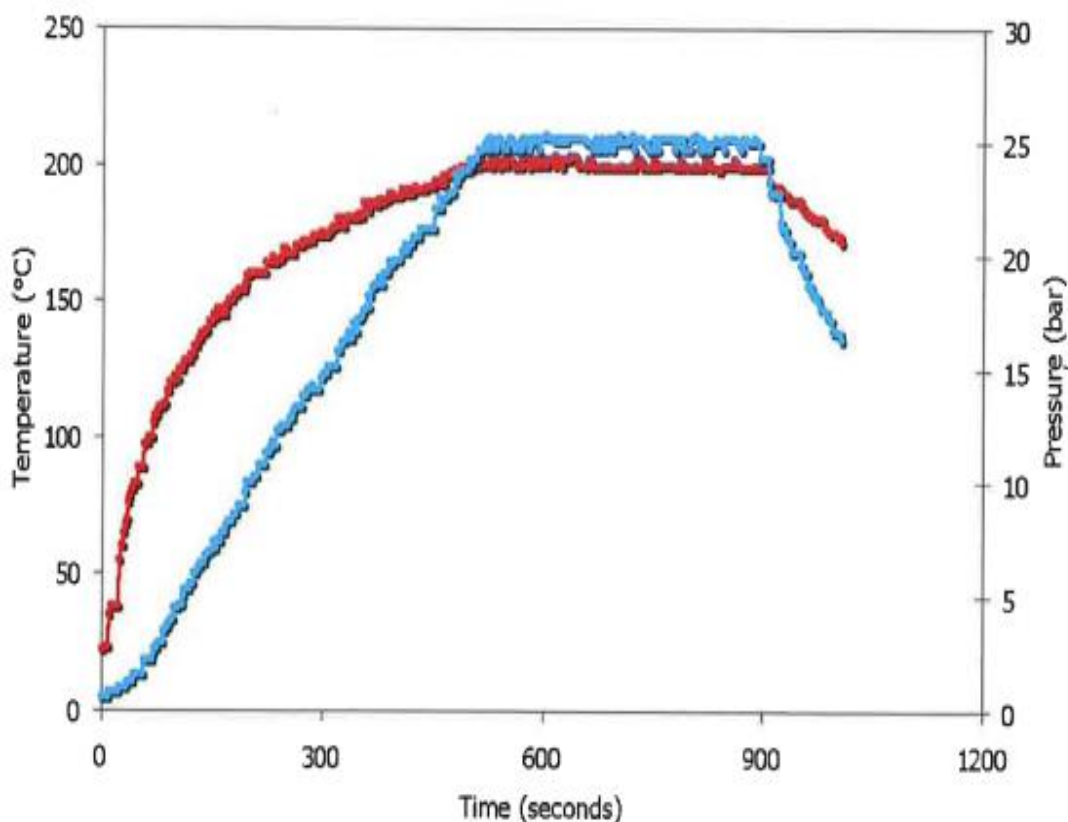
**Rysunek nr 4** Zależność ciśnienia (kolor niebieski) od temperatury (kolor czerwony) kwasu azotowego podczas grzania mikrofalowego [11]

Kwas solny jest drugim, po kwasie azotowym, najczęściej stosowanym kwasem wykorzystywanym do mineralizacji próbek.

Kwas solny ma następujące właściwości:

- temperatura wrzenia mieszaniny azeotropowej z H<sub>2</sub>O 20,4% HCl wynosi 110°C
- rozpuszcza sole słabych kwasów (węglany, fosforany) i rozpuszczalnych jest większość metali za wyjątkiem Ag, Hg i Ti
- nadmiar HCl zwiększa rozpuszczalność AgCl tworząc AgCl<sub>2</sub><sup>-</sup>
- posiada silne właściwości kompleksujące
- często używany do stopów opartych na żelazie dzięki zdolności do tworzenia kompleksów chlorkowych w roztworze; inne tworzone kompleksy to Ag(I); Au(II); Hg(III); Ga(III); Ti(III); Sn(IV); Fe(III); Fe(III)
- nie rozpuszcza tlenków Al., Be, Cr, Ti, Zr, Sn i Sb, siarczanów Ba i Pb, grupy III fluorowców, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> oraz ZrO<sub>2</sub> [11].

Rysunek nr 5 przedstawia zależność ciśnienia od temperatury kwasu solnego podczas ogrzewania mikrofalowego. Ciśnienie było podnoszone do 25 barów co dało temperaturę 205°C. Wykres przedstawiony na rysunku nr 5 wskazuje, że po około 500 sekundach prężność par i temperatura osiąga maksimum, oznacza to, że używając energii mikrofalowej i kwasu solnego optymalne warunki mineralizacji można osiągnąć już po ok. 8 minutach.

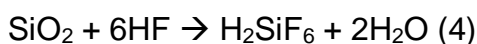


**Rysunek nr 5** Zależność ciśnienia (kolor niebieski) od temperatury (kolor czerwony) kwasu chlorowodorowego podczas grzania mikrofalowego [11]

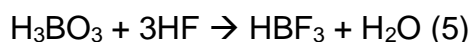
Kwas fluorowodorowy jest kwasem, dzięki któremu możliwe jest rozerwanie silnych wiązań jonów krzemianowych i przeprowadzenie krzemu do fazy ciekłej w postaci zdysocjowanej.

Kwas fluorowodorowy ma następujące właściwości:

- temperatura wrzenia 40% HF wynosi 108°C
- silne właściwości kompleksujące
- używany w mineralizacji minerałów, rud, gleb, skał zawierających krzemiany
- roztwarzanie krzemianów zachodzi zgodnie z reakcją:

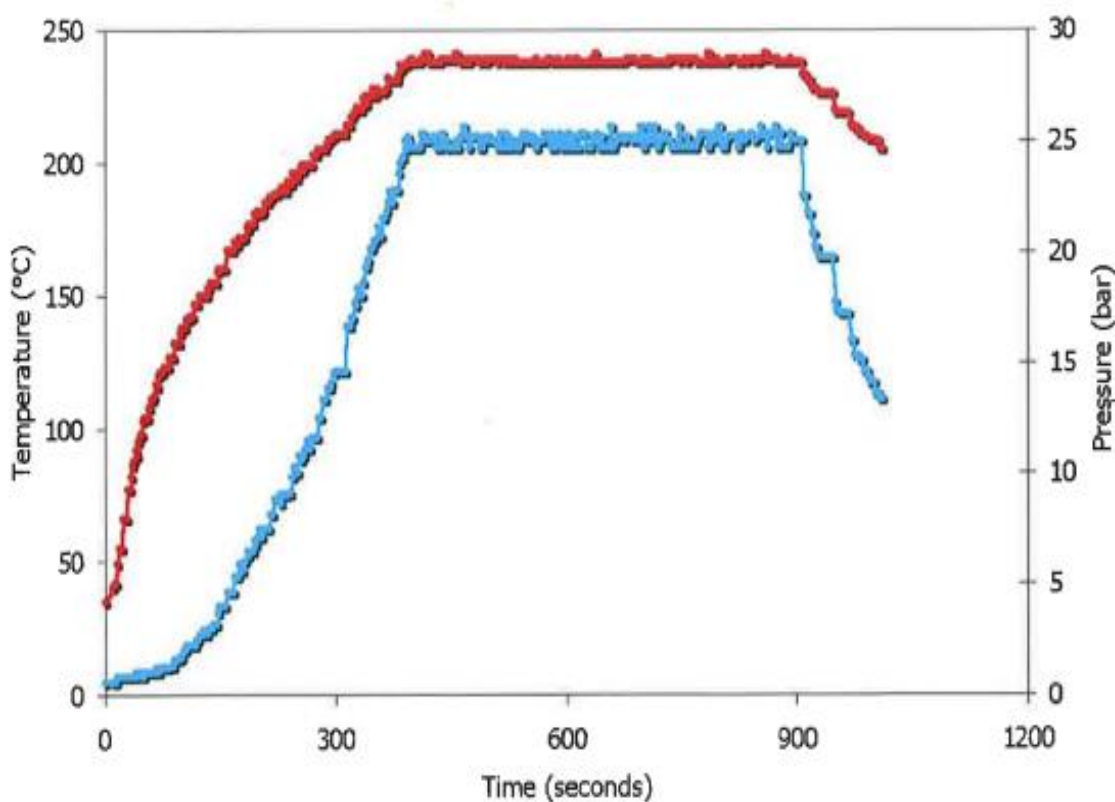


- zazwyczaj używany w połączeniu z HNO<sub>3</sub> lub HClO<sub>4</sub>
- po rozтворzeniu wiele oznaczeń wymaga usunięcia HF aby zapobiec zniszczeniu sprzętu lub wytrąceniem rozpuszczalnych wcześniej fluorków
- alternatywne usunięcie HF z roztworu poprzez dodanie kwasu borowego zachodzi zgodnie z reakcją:



- wiele analitów, takich jak: As, B, Se, Sb, Hg i Cr może się ulotnić [11].

Rysunek nr 6 przedstawia zależność ciśnienia od temperatury kwasu fluorowodorowego podczas ogrzewania mikrofalowego. Ciśnienie było podnoszone do 25 barów co dało temperaturę 240°C. Wykres przedstawiony na rysunku nr 6 wskazuje, że po około 400 sekundach prężność par i temperatura osiąga maksimum, oznacza to, że używając energii mikrofalowej i kwasu fluorowodorowego optymalne warunki mineralizacji można osiągnąć już po ok. 7 minutach.



**Rysunek nr 6** Zależność ciśnienia (kolor niebieski) od temperatury (kolor czerwony) kwasu fluorowodorowego podczas grzania mikrofalowego [11]

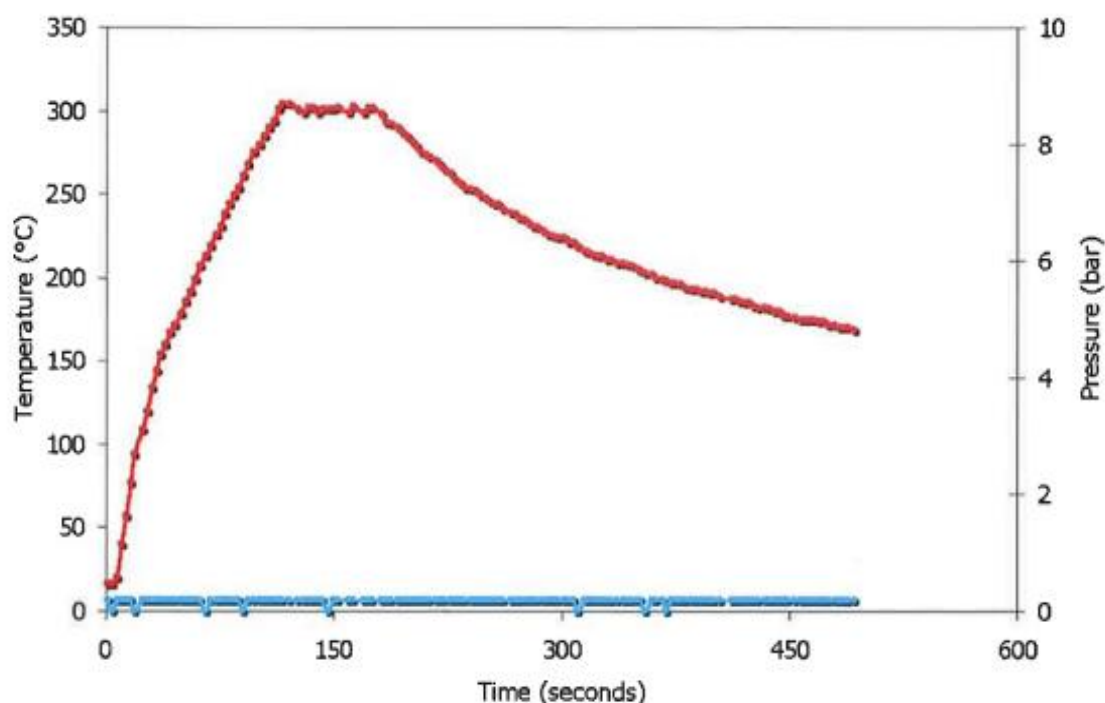
Kwas siarkowy używany jest głównie do mineralizacji materii organicznej.

Kwas siarkowy ma następujące właściwości:

- temperatura wrzenia 98%  $H_2SO_4$  wynosi  $340^{\circ}C$  przekracza maksymalną temperaturę roboczą naczyń z teflonu
- wymagane jest uważne monitorowanie reakcji aby zapobiec zniszczeniu naczyń
- niszczy organikę poprzez dehydratację
- wiele siarczanów jest nierozpuszczalnych (Ba, Sr, Pb) [11].

Rysunek nr 7 przedstawia zależność ciśnienia od temperatury kwasu siarkowego podczas ogrzewania mikrofalowego. Temperatura była podnoszona do  $300^{\circ}C$  bez przyrostu ciśnienia. Używanie kwasu siarkowego stwarza poważne problemy z powodu wysokiej temperatury wrzenia.  $300^{\circ}C$  jest krytyczną temperaturą dla naczyń z teflonu TFM (politetrafluoroetylen) i zdecydowanie za wysoka dla teflonu PFA (perfluoroalkoksy), ponieważ topią się w tej temperaturze.

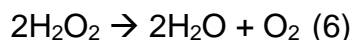
Wykres przedstawiony na rysunku nr 7 wskazuje, że po około 100 sekundach temperatura osiąga maksimum, oznacza to, że używając energii mikrofalowej i kwasu siarkowego optymalne warunki mineralizacji można osiągnąć już po ok. 7 minutach.



**Rysunek nr 7** Zależność ciśnienia (kolor niebieski) od temperatury (kolor czerwony) kwasu siarkowego podczas grzania mikrofalowego [11]

Kolejnym odczynnikiem, który można zastosować podczas mineralizacji mikrofalowej jest nadtlenek wodoru.

Nadtlenek wodoru jest czynnikiem utleniającym, wynika to z powstania tlenu podczas jego rozkładu:



Dodany do kwasu azotowego redukuje ilość gazowych tlenków azotu i przyspiesza mineralizację próbek organicznych przez podniesienie temperatury. Typowy stosunek objętości to  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2 = 4:1$  [11].

Kwas nadchlorowy należy do najsilniejszych znanych kwasów (jest zaliczany do tzw. „superkwasów”).

Kwas nadchlorowy ma następujące właściwości:

- temperatura wrzenia 72%  $\text{HClO}_4$  wynosi  $203^\circ\text{C}$
- gorący i stężony ma najsilniejszą moc utleniającą
- szybkie, czasami wybuchowe reakcje z matrycami organicznymi
- zazwyczaj mieszany z kwasem azotowym (V) dla lepszej kontroli mineralizacji matryc organicznych
- wszystkie nadchlorany są rozpuszczalne z wyjątkiem  $\text{KClO}_4$
- rozpada się w  $245^\circ\text{C}$  w zamkniętych naczyniach mikrofalowych generując olbrzymie ilości gazowych produktów powodując nadciśnienie [11].

Główne zalety rozkładu za pomocą mikrofal w porównaniu z konwencjonalnymi metodami z użyciem palnika lub płytki grzejnej to:

- szybkość
- wyższa temperatura powstająca wskutek podwyższonego ciśnienia
- eliminacja strat lotnych składników
- mniejsze ilości odczynników
- łatwość automatyzacji [12].

Metodę tą stosuje się do roztwarzania najbardziej trudnych do rozłożenia materiałów nieorganicznych (np. próbek geologicznych, minerałów, stopów, rud itd.) jak również do mineralizacji próbek o matrycy organicznej [8].



### 4.3 Optyczna spektrometria emisyjna z plazmą wzbudzoną indukcyjnie – charakterystyka techniki

Mianem spektrometrii określa się grupę metod badawczych i analitycznych opartych na pomiarze natężenia promieniowania elektromagnetycznego przy różnych długościach fali lub różnej energii. W emisyjnej spektrometrii atomowej do analizy wykorzystuje się emisyjne widma atomowe, które są ściśle związane ze strukturą elektronową atomu. Technika ta służy do jakościowego i ilościowego opisu składu próbki [13] i jest powszechnie używana w oznaczeniach laboratoryjnych a jakościowe zastosowanie zjawisk opartych na kolorze płomieni było wykorzystywane już w latach pięćdziesiątych XVI wieku.

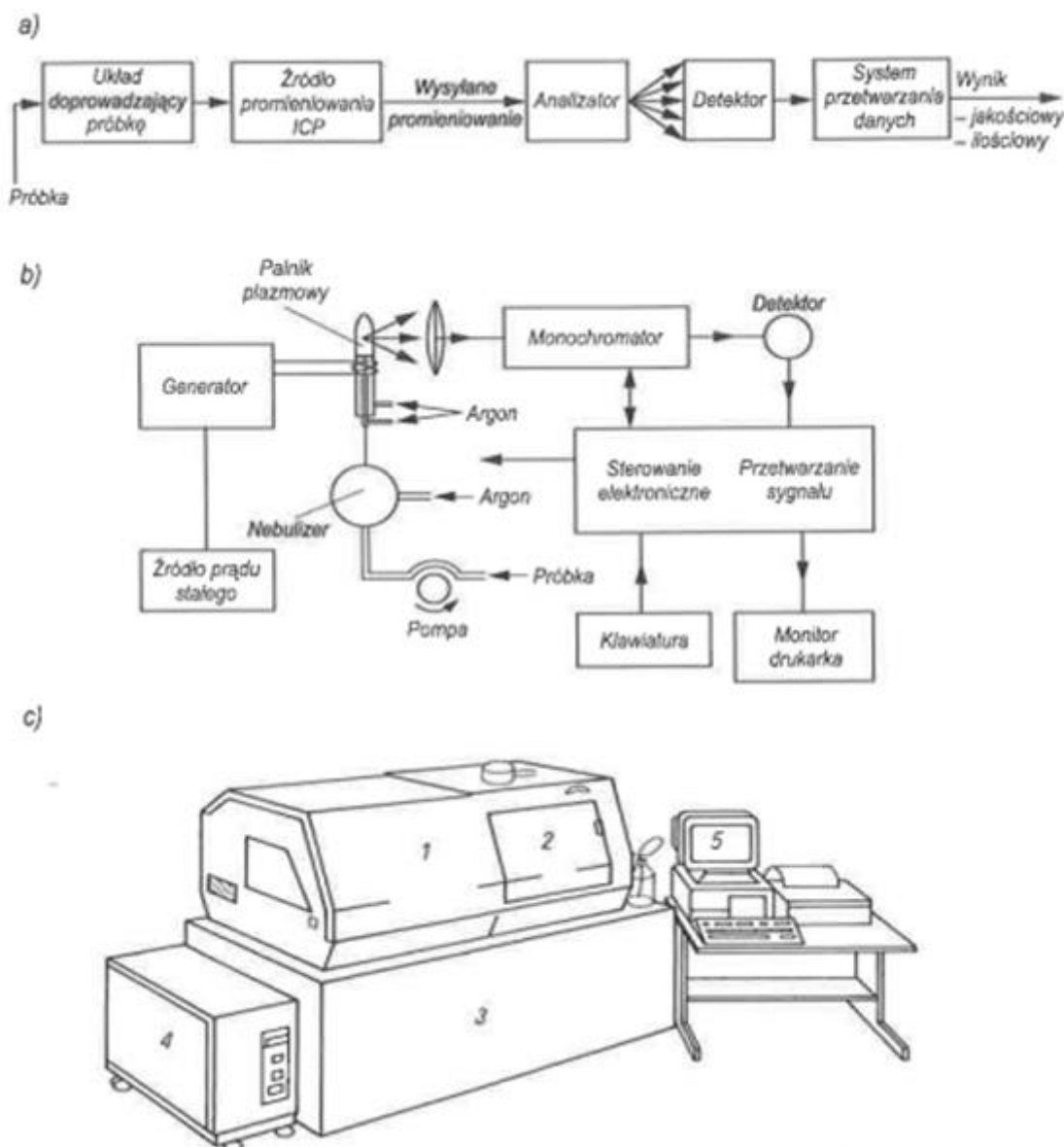
W odróżnieniu od pojęcia plazmy w biologii w fizyce plazmą nazywa się stan skupienia materii odznaczający się znaczną jonizacją cząsteczek, zbliżoną do jonizacji całkowitej. Plazma to zjonizowana materia o stanie skupienia podobnym do gazu będąca mieszaniną swobodnych jonów dodatnich i elektronów, przy czym ładunki dodatni i ujemny układu w przybliżeniu są takie same [14]. Przy wytwarzaniu plazmy argonowej wyróżnia się w technikach spektroskopowych trzy rodzaje plazmy:

- plazmę prądu stałego DCP (*ang. Direct-current plasma*)
- plazmę o częstotliwości radiowej sprzężoną indukcyjnie ICP (*ang. Inductively coupled plasma*)
- plazmę o częstotliwości mikrofalowej sprzężoną indukcyjnie MIP (*ang. Microwave induced plasma*) [15].

Rozkład temperatury w płazmie waha się od 5000K na zewnątrz do 10 000K w centrum. Tak wysokie temperatury zapewniają dużą wydajność wzbudzenia i jonizacji oraz niewielkie interferencje chemiczne [14]. W płazmie wytworzonej w palniku ICP można wyróżnić trzy strefy, począwszy od wylotu rurki centralnej:

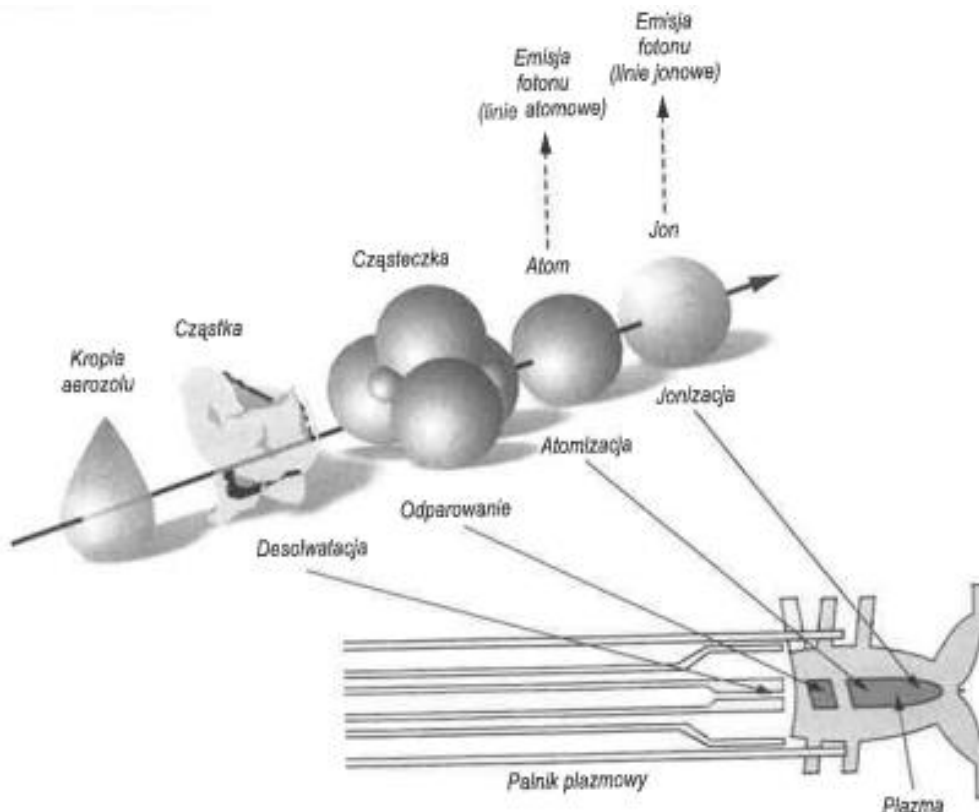
- strefa wstępnego ogrzewania (~8000K) - w strefie tej następuje desolvatacja i odparowanie próbki
- strefa wstępnego odparowania (6500K-7500K) - w tej strefie zachodzi odparowanie i atomizacja
- strefa analityczna (6000K-6500K) - w strefie tej następuje m.in. jonizacja [15].

Schemat blokowy aparatury w metodzie atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-AES) przedstawia rysunek nr 8 [14].



**Rysunek nr 8** Schemat aparatury w metodzie ICP-AES: a) schemat blokowy aparatury w metodzie ICP-AES, b) schemat zestawu aparatury w metodzie ICP-AES, c) wygląd zewnętrzny spektrometru [14]

W technice ICP-OES / ICP-AES (ta sama technika, różne skróty podawane są przez autorów) najczęściej stosowanym sposobem wprowadzania próbki jest nebulizacja. Metodą tą analizuje się próbki roztworowe, rzadko do plazmy wprowadza się próbki w postaci zawiesin ze względu na ryzyko zatkania nebulizera [15]. Proces nebulizacji (rozpylania) polega na rozproszeniu analizowanego roztworu w strumieniu gazu nośnego w delikatną mgłę zawierającą małe kropelki roztworu rzędu mikrometrów i przeprowadzeniu aerozolu w sposób jednorodny do plazmy [14]. Procesy zachodzące w plazmie po wprowadzeniu próbki przedstawia rysunek nr 9 [16].



**Rysunek nr 9** Etapowe zmiany, jakim ulega próbka w plazmowej spektrometrii emisyjnej [16]

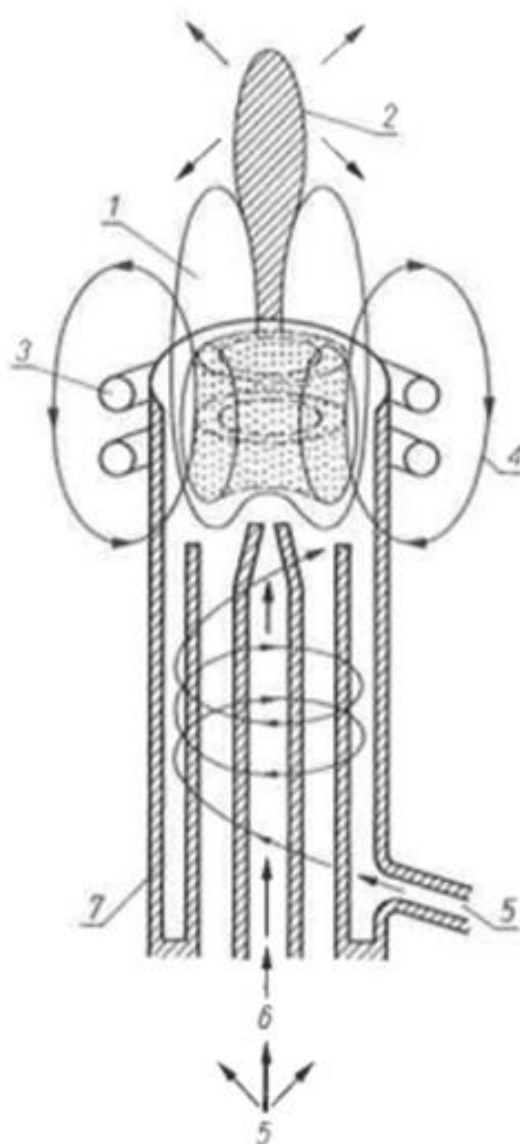
Wyróżnia się wiele rozpylaczy w zależności od zastosowania:

- koncentryczny (Meinhard)
- krzyżowy
- Babingtona
- rowkowy V-groove
- Sharp (Cone Spray)
- Burgner (Miramist)
- mikrokoncentryczny (CETAC)
- ultradźwiękowy [13].

Najczęściej stosowanym rozpylaczem jest rozpylacz koncentryczny. Nebulizer ten charakteryzuje się kruchością, łatwo się zapycha, używany jest z komorą mgielną typu „cyclonic”. Do uniwersalnych rozpylaczy zalicza się rozpylacz krzyżowy, który jest odpowiedni dla większości matryc, używa się go do roztworów o dużych stężeniach, jest on odporny na HF. W spektrometrach ICP-OES, które znajdują się w Zakładach Górniczo-Hutniczych „Bolesław” S.A. stosuje się rozpylacze typu Burgner (Miramist). Zaletą ich jest możliwość stosowania roztworów o dużych stężeniach oraz cząstkach

nierozpuszczonych (zalecany jest do zawiesin), przez co bardzo rzadko ulega zapchaniu [13].

Na rysunku nr 10 przedstawiono schemat palnika plazmowego [17].



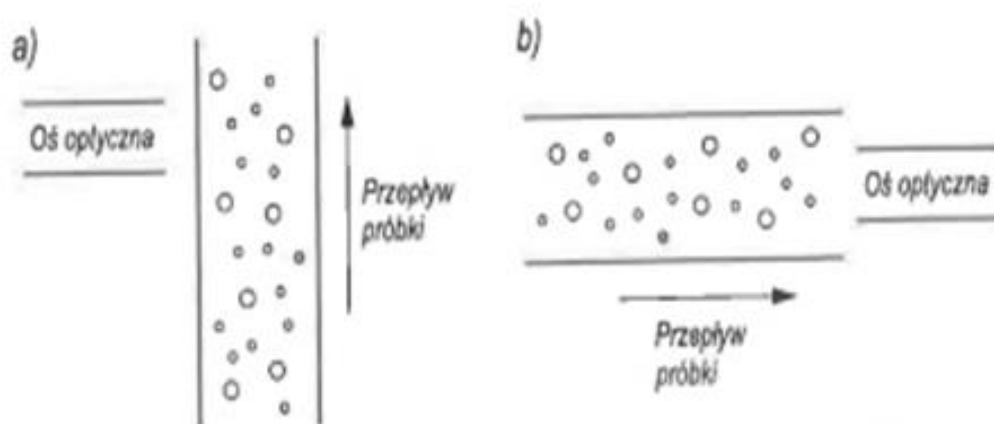
**Rysunek nr 10** Schemat palnika plazmowego wysokiej częstotliwości indukcyjnie sprzężonej: 1-plazma, 2-obszar emisji, 3-cewka indukcyjna, 4-pole magnetyczne, 5-argon, 6-próbka, 7-rurka kwarcowa [17]

Obecnie w spektrometrach ICP stosuje się dwa systemy ustawienia palnika. Ustawienie może być pionowe (prostopadłe do osi optycznej) lub poziome (równoległe do osi optycznej). Układ pionowy jest określany jako radialny, konwencjonalny, klasyczny, a układ poziomy jako osiowy, współosiowy, nowoczesny [14], aksjalny. System pionowej plazmy charakteryzuje się:

- rejestracją sygnału z obszaru analitycznego
- niewielkimi wpływami matrycowymi i interferencjami
- dłuższym czasem eksploatacji palników
- mniejszym zużyciem argonu [13].

W układzie aksjalnym rejestruje się większe ilości promieniowania przez co można osiągnąć niższe granice wykrywalności, jego wadą jest większa ilość interferencji oraz gorsza precyzja w porównaniu z układem radialnym.

Rysunek nr 11 przedstawia dwa schematy przepływu próbki w stosunku do osi optycznej.



**Rysunek nr 11** Schematy przepływu próbki w stosunku do osi optycznej: a) radialny (pionowy) układ obserwacji plazmy, b) osiowy (poziomy) układ obserwacji plazmy [14]

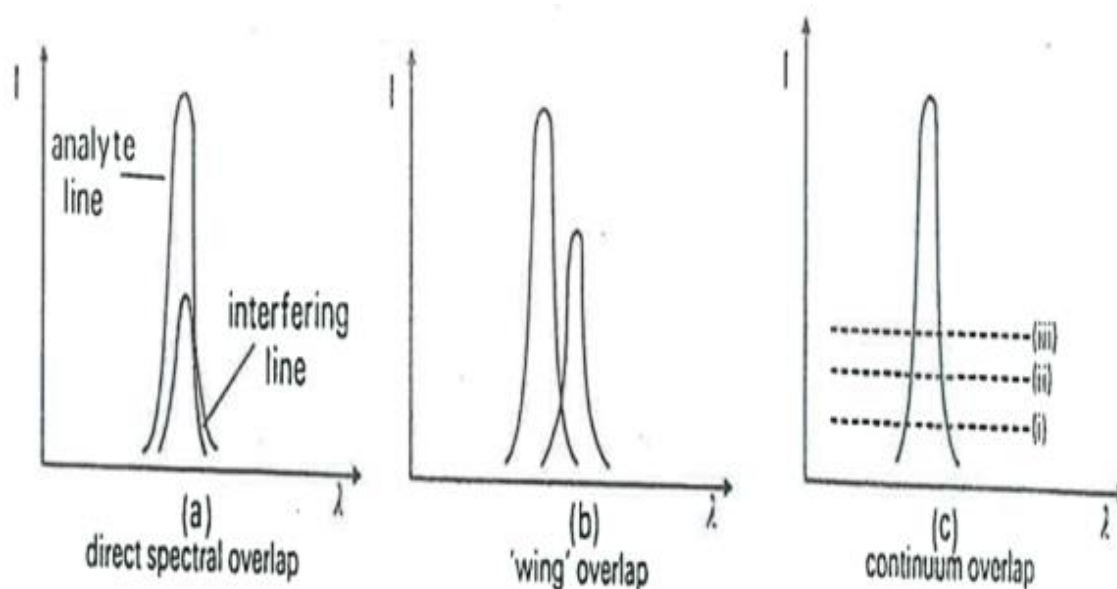
W technice ICP-OES oznaczalnych jest wiele pierwiastków emitujących nawet kilkadziesiąt tysięcy linii w zakresie 180 nm – 850 nm. Dlatego do analizy widma konieczne jest stosowanie wysokiej jakości monochromatorów [15] lub polichromatorów. Monochromator umożliwia wydzielenie promieniowania o jednej długości fali wychodzącego z jednej szczeliny wyjściowej. Polichromator przeprowadza rejestrowanie promieniowania jednocześnie kilku długości fal, wydzielanych za pomocą wielu szczelin wyjściowych i detektorów [14]. Na rynku dostępne są zarówno spektrometry sekwencyjne oraz jednoczesne. W spektrometrach sekwencyjnych promieniowanie jest rejestrowane przez fotopowielacz, a wybór długości fali następuje przez obrót siatki dyfrakcyjnej. W spektrometrach jednoczesnych promieniowanie jest rejestrowane przez

fotopowielacze umieszczone za szczelinami na obwodzie koła Rolanda w miejscu odpowiadającym linii oznaczanego pierwiastka [15].

Do parametrów pomiaru techniką ICP-AES należą: wybór linii analitycznej, dobór warunków obserwacji plazmy, szybkość przepływu gazów, moc generatora częstotliwości radiowej, napięcie fotopowielacza, czas integracji oraz ilość podawanej próbki [18]. Każde oznaczenie wykonane techniką ICP-AES składa się z wielu etapów, do których należą m.in. eliminacja interferencji [14]. Interferent to każdy czynnik powodujący zmianę sygnału analitu w badanej próbce w stosunku do sygnału odpowiadającego takiemu samemu stężeniu w roztworze wzorcowym [19]. Wśród efektów przeszkadzających można wyróżnić interferencje spektralne, fizyczne, chemiczne i jonizacyjne [15]. Większość interferencji w technice ICP-OES jest pochodzenia spektralnego. Interferencje spektralne związane są:

- z obecnością stałego lub zmiennego tła
- nakładaniem się linii spektralnych
- pojawieniem się tła o złożonej strukturze [19].

Rysunek nr 12 przedstawia różne rodzaje interferencji spektralnych [19].



**Rysunek nr 12** Interferencje spektralne w technice ICP-OES: a) bezpośrednie nakładanie się linii, b) częściowe nakładanie się linii tzw. ogonowanie, c) nakładanie się widma ciągłego [19]

Do najczęstszych sposobów eliminacji interferencji należą:

- zastosowanie odpowiedniego typu rozpylacza

- dobór optymalnej wysokości obserwacji
- optymalizacja warunków wzbudzenia plazmy
- optymalizacja przepływu gazu
- oddzielenie analitu od matrycy
- odpowiednie rozcieńczenie roztworów
- zastosowanie wzorca wewnętrznego
- zastosowanie korekcji matematycznych [19].

#### **4.4 Oznaczanie krzemu w koncentratkach, rudach cynku i ołowiu oraz odpadach – przegląd metod**

Specyfika badanych obiektów (koncentraty cynku i ołowiu, rudy cynkowo-ołowiowe) powoduje, że zasób literaturowy dotyczący oznaczania krzemu w ww. materiałach jest niewielki. Pierwotną metodą oznaczania krzemu w ww. materiałach była metoda wagowa. Zasadą tej metody było rozpuszczenie próbki w kwasach chlorowodorowym, azotowym (V), siarkowym (VI) i fluorowodorowym oraz stopieniu pozostałości z topnikiem (węgiel sodowo-potasowy oraz czteroboran sodu zmieszany w stosunku części wagowych 3:2), wydzielenie z połączonych roztworów osadu kwasu krzemowego w obecności żelatyny i odpędzenie krzemionki z kwasem fluorowodorowym a następnie obliczenie zawartości krzemionki z różnicy masy osadu przed i po odpędzeniu krzemionki [20]. Metoda ta jest jednak pracochłonna i czasochłonna. Zostało opublikowanych kilka procedur do oznaczania krzemu w różnych materiałach przy użyciu błękitu molibdenowego [21,22,23,24,25] z zastosowaniem spektrofotometrii UV-VIS, absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu lub emisyjnej spektrometrii atomowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie [26]. Metoda spektrofotometrii UV-VIS służy do oznaczania krzemionki zdysocjowanej metodą spektrofotometryczną w zakresie światła widzialnego [27].

W chwili obecnej w ZGH „Bolesław” wykorzystuje się metodę UV-VIS. Próbkę mineralizuje się przy użyciu kwasu nadchlorowego, sączy przez sączek średni a następnie sączek ten stapia się w piecu muflowym w temperaturze 550°C z dodatkiem wodorotlenku potasu. Tak powstały mineralizat zakwasza się przy użyciu kwasu azotowego a następnie dodaje molibdenianu amonu. Zakwaszenie roztworów zawierających jon molibdenianowy i krzemianowy powoduje powstanie żółtego

molibdenokrzemianu (kwas krzemomolibdenowy) [28]. Intensywność żółtego zabarwienia mierzy się jako zależność absorbancji w funkcji stężenia krzemu. W metodzie tej można dodać również inne odczynniki w celu powstania niebieskiego zabarwienia roztworu. Stosowanie środków redukujących, takich jak siarczan hydrazyny, 1-amino-2-kwas naphthol-4-sulfonowy i innych powoduje wytwarzanie niebieskiego koloru [29]. Powstały kompleks pod wpływem soli Mohra przechodzi w błękit krzemomolibdenowy [30]. Intensywność niebieskiego koloru jest wprost proporcjonalna do ilości krzemu. Jest to podstawą zastosowania metody błękitu molibdenowego w ilościowej i jakościowej chemii analitycznej [23]. Metoda ta jest standardową metodą analityczną [31] zatwierdzoną przez Stowarzyszenie Chemików Analitycznych (AOAC) [25]. Coraz częściej do oznaczania krzemu wykorzystuje się metody spektroskopowe po uprzednim rozтворzeniu próbki. Roztworzenie w naczyniach otwartych było najczęstszym podejściem do przygotowania próbek do oznaczania Si metodami spektrochemicznymi [32,33]. Biorąc pod uwagę duże ilości wymaganych odczynników i potencjalne źródła zanieczyszczeń przez wiele lat rozważano inne alternatywy. Efektywnym przykładem takich alternatywnych sposobów przygotowania próbek jest rozkład z użyciem promieniowania mikrofalowego w naczyniach zamkniętych. Sposób ten pozwala na bardziej kontrolowane środowisko mineralizacji, co minimalizuje zanieczyszczenie i utratę analitu, zapewniając jednocześnie lepszą precyzję i poprawność [34,35].

Procedury stosowane do rozpuszczania próbek krzemianów dzielą się na dwie główne kategorie, a mianowicie:

- roztwarzanie ciśnieniowe z dodatkiem HF lub mieszaniną HF i innych kwasów (takich jak  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  lub  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [36,37,38,39,40,41,42] oraz
- topienie z dodatkiem metali alkalicznych (np. ich soli lub wodorotlenków:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  itd.)

Pomimo swojej skuteczności, procedury oparte na mineralizacji kwasowej wspomaganą mikrofalami w zamkniętych naczyniach mogą okazać się kłopotliwe. Kwas fluorowodorowy jest zwykle wymagany do rozpuszczenia związków krzemu [43]. Nadmiar fluoru w roztworach trawionych próbek może reagować z elementami spektrometru uwalniając krzem, co ostatecznie obniża dokładność i skraca żywotność instrumentu. Dlatego zwykle wymagany jest dodatkowy krok w celu usunięcia jonów fluorkowych z roztworu, np. kwas borowy dodawany po roztwarzaniu, aby utworzyć  $\text{HBF}_4$  i zapobiec reakcjom z powierzchniami szklanymi i kwarcowymi [44,45]. Dodanie



kwasu borowego nie tylko powoduje uniknięcie niepożądanych skutków nadmiaru fluoru, lecz również ułatwia rozpuszczenie wytrąconych fluorków [37,46,47,48]. Zbyt duża zawartość boranu może powodować dodatkowe trudności analityczne. Bezpośrednie podanie kwasu tetrafluoroborowego do mieszaniny mineralizacyjnej zastępuje indywidualny dodatek kwasu fluorowodorowego i borowego.  $\text{HBF}_4$  rozkłada się do kwasów oksofluoroborytowych i fluorowodorowych. HF reaguje następnie z krzemianami, a pozostałe hydroksyfluoroborany mają mniej niepożądanych efektów niż nadmiar wolnych anionów fluorkowych i boranowych [50].

Coraz częściej do oznaczania krzemu w różnego rodzaju materiałach stosuje się optyczną emisyjną spektrometrię ICP [51,52,53,54,55,56,57], absorpcyjną spektrometrię atomową AAS [58,59,60,61,62,63] oraz fluorescencję rentgenowską XRF [64,56,57,65].

Z tego powodu w mojej pracy zawodowej postanowiłem się skoncentrować na wdrożeniu nowej i bezpiecznej techniki ICP-OES do oznaczania krzemu. Głównie z powodu zasad BHP postanowiłem, że w pracy doświadczalnej będę zajmował się kombinacją 4 odczynników: kwasów chlorowodorowego, azotowego i fluorowodorowego oraz ditlenku diwodoru. Zrezygnowałem z zastosowania kwasu siarkowego ze względu na wysoką temperaturę wrzenia i możliwość uszkodzenia naczyń teflonowych oraz kwasu nadchlorowego ze względu na jego właściwości wybuchowe.

## **4.5 Walidacja metody**

Walidacja oznacza weryfikację, gdzie określone wymagania są adekwatne do zamierzonego zastosowania [66]. Aby w pełni zrozumieć pojęcie walidacji należy przywołać definicję weryfikacji. Weryfikacja to zapewnienie obiektywnego dowodu, że dany przedmiot spełnia określone wymagania [66]. Walidując nową metodę analityczną należy wyznaczyć następujące parametry: zakres roboczy, granica wykrywalności i oznaczalności, liniowość, czułość, selektywność, odporność, poprawność, precyzję oraz oszacować niepewność pomiaru.

### 4.5.1. Testy statystyczne

W wyniku powtórzonych pomiarów (analiz) uzyskuje się zbiory wyników, wśród których mogą znajdować się wartości odstające wskazujące na wystąpienie błędów [67]. Z tego powodu przed rozpoczęciem obliczeń np. precyzji i poprawności należy upewnić się, czy w zbiorze otrzymanych wyników nie ma wartości odstających. Wartości graniczne, które rozdzielają wyniki odbiegające od wyników typowych, zależą od przyjętego poziomu ufności  $1-\alpha$ . Im wyższy jest ten poziom, tym mniejsze jest prawdopodobieństwo uznania wyniku za odbiegający. Najczęściej przyjmuje się poziom ufności 0,95 [67]. Istnieje kilka testów statystycznych do ich wykrywania:

- test Grubbsa
- test Q-Dixona
- test Hampela
- płotki wykresu ramka-wąsy

Najbardziej popularnym jest test Grubbsa (test T) i test Dixona (test Q).

#### Test Dixona (test Q)

Hipotezy testu:

$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników.

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Przed wykonaniem testu (weryfikacją hipotez) zbiór wyników eksperymentalnych (próbka statystyczna) zostaje uszeregowany według wzrastających wartości. Błędem grubym może być obarczona największa ( $x_{\max}$ ) lub najmniejsza ( $x_{\min}$ ) wartość wyniku w próbce. Dla tych wyników obliczane są odpowiednio parametry  $Q_{\max}$  i  $Q_{\min}$ . Parametr o większej wartości jest następnie porównywany z parametrem krytycznym testu Dixona (Q lub  $r_{10}$  w wariancie dwustronnym) [68] odpowiadającym liczności serii pomiarowej (próbki statystycznej) i wybranemu poziomowi ufności. Jeśli wartość eksperymentalna jest większa od wartości krytycznej, wówczas podejrzany wynik obarczony jest błędem grubym i można go odrzucić z zadanyim poziomem ufności [69].

## Test Grubbsa (test T)

Hipotezy testu:

$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników.

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Przed wykonaniem testu (weryfikacją hipotez) zbiór wyników eksperymentalnych (próbka statystyczna) zostaje uszeregowany według wzrastających wartości. Błędem grubym może być obarczona największa ( $x_{\max}$ ) lub najmniejsza ( $x_{\min}$ ) wartość wyniku w próbce. Dla tych wyników obliczane są odpowiednio parametry  $T_{\max}$  i  $T_{\min}$ . Parametr o większej wartości jest następnie porównywany z parametrem krytycznym testu Grubbsa odpowiadającym liczności serii pomiarowej (próbki statystycznej) i wybranemu poziomowi ufności. Wartość krytyczna statystyki tego testu obliczana jest na podstawie parametru  $t$  rozkładu Studenta dla danego poziomu ufności i liczby stopni swobody ( $n - 2$ ,  $n$  - liczba pomiarów w serii) [70]. Jeśli wartość eksperymentalna jest większa od wartości krytycznej, wówczas podejrzany wynik obarczony jest błędem grubym i można go odrzucić z danym poziomem ufności [69].

### 4.5.2. Zakres roboczy

W analizie chemicznej określa się zakres roboczy metody, w którym można osiągnąć liniowość oraz akceptowalną poprawność i precyzję [71]. W założonym zakresie roboczym metody należy sprawdzić m.in. jednorodność wariancji za pomocą testu F-Snedecora.

W przypadku gdy wariancje nie są sobie liczbowo równe ( $s_p^2 \neq s_k^2$ ), należy obliczyć wartości  $F_{obl}$ .

$$F_{obl} = \frac{s_k^2}{s_p^2} \quad \text{dla } s_k^2 > s_p^2 \quad (7)$$

$$F_{obl} = \frac{s_p^2}{s_k^2} \quad \text{dla } s_p^2 \geq s_k^2 \quad (8)$$

Następnie  $F_{obl}$  porównać z tablicową wartością dystrybuanty F-Snedecora  $F_{kryt.}$  (dla poziomu istotności  $\alpha = 0,01$  i ilości stopni swobody  $f=n-1$ ) i podjąć decyzję.

Gdy:

$F_{obl} < F_{kryt.}$  - wariancje są jednorodne

$F_{obl} \geq F_{kryt.}$  - wariancje nie są jednorodne. Należy zmniejszyć zakres roboczy do momentu uzyskania jednorodności wariancji lub podzielić zakres na podzakresy. W tym przypadku nie można zastosować średniego współczynnika zmienności dla scharakteryzowania precyzji w całym zakresie pomiarowym.

### 4.5.3. Liniowość i czułość

Krzywa wzorcowa jest zależnością pomiędzy wielkością wejściową a wyjściową. Prostą tworzy się np. metodą najmniejszych kwadratów w oparciu o analizę próbek wzorcowych [72]. Liniową krzywą wzorcową można wyrazić wzorem:

$$y = ax + b \quad (9)$$

gdzie:

$y$  – wartość mierzona np. absorbancja

$x$  – stężenie analitu

$a$  – czułość (nachylenie krzywej wzorcowej)

$b$  – współczynnik przesunięcia (wartość sygnału odpowiadająca próbie ślepej)

Na podstawie resztowego odchylenia standardowego  $s_y$  można określić istotność współczynnika nachylenia krzywej „a” oraz współczynnika przesunięcia „b” [73].

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2}{n - 2}} \quad (10)$$

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (11)$$

$$b = \bar{y} - a \cdot \bar{x} \quad (12)$$

Testowanie istotności współczynników „a” i „b” przeprowadza się poprzez porównanie z tablicową wartością dystrybucyjną rozkładu t-Studenta, tj.  $t_{kryt}$  dla poziomu ufności 95% oraz liczby stopni swobody  $n-2$  [73].

$$s_a = \frac{s_y}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (13)$$

$$t_{a,eksp} = \left| \frac{a}{s_a} \right| \quad (14)$$

Jeżeli  $t_a$  okaże się większe od  $t_{kryt}$ , oznacza to, że „a” jest istotne statystycznie, a więc istotnie różni się od wartości 0. Jeżeli  $t_a$  okaże się mniejsze od  $t_{kryt}$ , oznacza to, że „a” nie jest istotne statystycznie, a metoda charakteryzuje się bardzo złą precyzją [73].

$$s_b = s_y \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (15)$$

$$t_{b,eksp} = \left| \frac{a}{s_b} \right| \quad (16)$$

Jeżeli  $t_b$  okaże się mniejsze od  $t_{kryt}$  oznacza to, że „b” nieistotnie różni się od wartości 0, a więc jest nieistotne statystycznie i może zostać pominięte w równaniu krzywej wzorcowej. Jeżeli  $t_b$  okaże się większe od  $t_{kryt}$ , oznacza to, że „b” jest istotne statystycznie, a więc istotnie różni się od wartości 0 i nie może zostać pominięte w równaniu krzywej wzorcowej [73].

Miernikami liniowości krzywej wzorcowej są:

-współczynnik korelacji

-analiza reszt [73].

W celu określenia liniowości krzywej wzorcowej należy wyznaczyć współczynnik korelacji. Współczynnik korelacji szacuje się za pomocą następującej zależności [74]:

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (17)$$

Im bliższa jedności jest wartość bezwzględna współczynnika korelacji, tym bardziej liniowa jest krzywa.

Analiza reszt polega na ocenie rozrzutu punktów będących wynikami pomiarów roztworów wzorcowych wokół punktów wyznaczonych przez równanie krzywej. Reszty to różnice pomiędzy wartością zmierzona sygnału roztworu wzorcowego a wartością sygnału obliczoną z równania krzywej wzorcowej.

Czułością metody analitycznej nazywamy nachylenie krzywej wzorcowej, tzn. czułość określa zmianę sygnału analitycznego  $Y$  na skutek zmiany stężenia  $c$  analitu lub jego ilości  $x$ . Zależność taką przedstawia wzór:

$$a = \frac{\Delta Y}{\Delta c} \quad (18)$$

Im większa zmiana sygnału przy małej zmianie stężenia analitu, tym większa czułość pomiaru [7].

#### **4.5.4. Selektowność i odporność**

Parametr ten oceniany jest na etapie opracowania metody i podawany w normach jako czynniki przeszkadzające [75,76]. Innymi słowy selektowność oznacza stopień, w jakim inne substancje obecne w próbce wpływają na sygnał analityczny [77]. Selektowność metody analitycznej definiujemy jako możliwość oznaczenia jednego składnika lub grupy składników wobec innych, w złożonej próbce rzeczywistej, bez interferencji składników towarzyszących. Metoda jest zatem idealnie selektywna (specyficzna), gdy w złożonej mieszaninie sygnał  $Y_i$  jest generowany tylko przez analit  $i$ , czyli:

$$Y_i = f(x_i) \quad (19)$$

W próbkach rzeczywistych jest wiele substancji, które mogą wpływać na wartość sygnału, czyli:

$$Y_i = f(x_i, x_A, x_B, \dots, x_N) \quad (20)$$

W takim przypadku mówimy o interferencjach poszczególnych składników próbki na sygnał analitu [7].

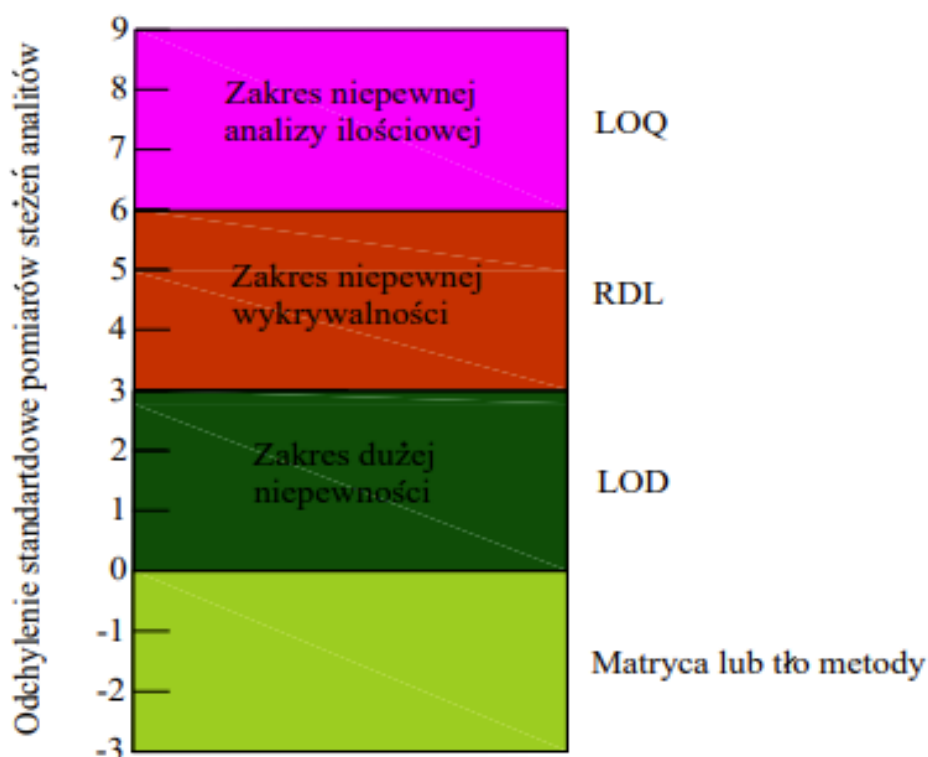
Selektywność oznacza się poprzez:

- wprowadzenie do próbki przewidywanych interferentów i oznaczenie analitu w ich obecności
- równoległą analizę próbek i materiałów odniesienia daną metodą i inną niezależną metodą [13].

Odporność (niewrażliwość) metody określa wpływ niewielkich wahań warunków, w których prowadzi się pomiary, na wartość wyniku końcowego oznaczenia. Jeśli pomiar jest wrażliwy na zmianę warunków analitycznych, warunki te powinny być odpowiednio kontrolowane i utrzymywane w miarę możliwości na stałym poziomie [78].

#### 4.5.5. Granica wykrywalności i oznaczalności

Z walidacją metody analitycznej nierozzerwalnie związane są trzy parametry [79]: granica wykrywalności (LOD), granica wiarygodnej wykrywalności (RDL) granica oznaczalności (LOQ) Zależność między tymi parametrami przedstawiono na rysunku 13 [76].



**Rysunek nr 13** Schemat zależności między podstawowymi parametrami charakteryzującymi określoną metodykę analityczną [76]

Granica wykrywalności oznacza najmniejsze stężenie, jakie można wykryć [80]. Granica oznaczalności określa, jakie najmniejsze stężenie analitu można oznaczyć z zaakceptowaną niepewnością, stosując daną procedurę pomiarową [77]. Granicę oznaczalności (ang. LOQ - limit of quantification) definiuje się również jako najmniejsze stężenie (lub ilość) substancji możliwe do ilościowego oznaczenia za pomocą danej metody analitycznej z określonym prawdopodobieństwem [81].

Istnieje kilka metod wyznaczenia granicy wykrywalności i oznaczalności. Jedną z nich jest metoda zaproponowana przez IUPAC (Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej) [82] wykorzystującą parametry statystyczne krzywej kalibracyjnej:

$$LOD = \frac{3 \cdot s_b}{a} \quad (21)$$

$$LOQ = \frac{6 \cdot s_b}{a} \quad (22)$$

gdzie:

LOD – granica wykrywalności

LOQ – granica oznaczalności

$s_b$  – odchylenie standardowe wyrazu b krzywej kalibracyjnej  $y=ax+b$

a – czułość metody (nachylenie krzywej kalibracyjnej).

Kolejną metodą jest wyznaczenie granicy wykrywalności i oznaczalności korzystając ze ślepej próbki bądź próbki rzeczywistej o najmniejszej zawartości analitu korzystając z następujących wzorów:

$$LOD = x_{\dot{s}r} + 3 \cdot s \quad (23)$$

$$LOQ = x_{\dot{s}r} + 6 \cdot s \quad (24)$$

gdzie:

$x_{\dot{s}r}$  – średnia zawartość analitu w ślepej próbce

s – odchylenie standardowe z pomiarów ślepej próbki

lub

$$LOD = 3 \cdot s' \quad (25)$$

$$LOQ = 6 \cdot s' \quad (26)$$

gdzie:

$s'$  - odchylenie standardowe próbki rzeczywistej o najmniejszym stężeniu



#### 4.5.6. Dokładność

Dokładność to zbieżność pomiędzy wartością wielkości zmierzoną a wartością wielkości prawdziwą [83]. Dokładność ma charakter ilościowy i jest oceniana za pomocą wartości błędu pomiaru (systematycznego i przypadkowego). Szacowanie dokładności obejmuje badanie dwóch składników: poprawności i precyzji [84].

#### 4.5.7. Precyzja

Precyzja oznacza stopień zgodności wyników pomiarów między powtarzanymi wielokrotnie wynikami analiz, czyli rozrzut wyników względem wartości średniej [77]. Precyzja to stopień zgodności pomiędzy niezależnymi wynikami badania tej samej próbki otrzymanymi w ustalonych warunkach [85]. Zazwyczaj jest wyrażana jako odchylenie standardowe lub względne odchylenie standardowe [86]:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_{sr} - x_i)^2}{(n - 1)}} \quad (27)$$

gdzie:

$x_i$  – wynik oznaczenia

$n$  – liczba pomiarów w serii

$x_{sr}$  – średnia arytmetyczna wyników oznaczeń

Praktycznym parametrem określającym miarę rozproszenia jest współczynnik zmienności. Współczynnik zmienności (CV) definiuje się jako stosunek odchylenia standardowego do średniej [87]

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \quad (28)$$

Bardzo często wyraża się go w [%]:

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (29)$$

Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna (precyzja pośrednia) wyraża zmienność wewnątrz laboratorium: różne dni, różni analitycy, różne wyposażenie itp. [88].

Z precyzją związane jest pojęcie powtarzalności i odtwarzalności. Ich miarą liczbową jest odchylenie standardowe powtarzalności / odtwarzalności oraz granica powtarzalności / odtwarzalności. Granica powtarzalności / odtwarzalności to wartość, której z prawdopodobieństwem 95% nie przekracza bezwzględna różnica między dwoma wynikami badania, otrzymanymi w warunkach powtarzalności / odtwarzalności. Na ogół przyjmuje się [89]:

$$r = 2,8 \cdot s_r \quad (30)$$

$$R = 2,8 \cdot s_R \quad (31)$$

gdzie:

$r$  – granica powtarzalności

$R$  – granica odtwarzalności

$s_r$  – odchylenie standardowe powtarzalności

$s_R$  – odchylenie standardowe odtwarzalności

Tabela nr 1 przedstawia warunki jakie należy spełnić, aby mówić o powtarzalności i odtwarzalności [89].

**Tabela nr 1** Warunki powtarzalności i odtwarzalności [89]

Warunki powtarzalności	Warunki odtwarzalności
Bada się identyczny materiał	
Stosuje się tą samą metodę	
w tym samym laboratorium	w różnych laboratoriach
te same przyrządy	różne przyrządy
ten sam operator	różni operatorzy
w krótkim odstępie czasu	
bez kalibracji między pomiarami	

#### 4.5.8. Poprawność

Poprawność to stopień zgodności między wartością średnią otrzymaną na podstawie dużej serii wyników badań i przyjętą wartością odniesienia [85]. Poprawność to stopień zgodności między wartością średniej dużej liczby pojedynczych wyników uzyskiwanych w trakcie badań a wartością rzeczywistą lub też przyjętą wartością odniesienia [90].

Poprawność można określić przez:

- wielokrotną powtarzaną analizę odpowiedniego CRM-u
- badania biegłości / porównania między laboratoryjne
- porównanie z wynikami uzyskanymi przy zastosowaniu metody referencyjnej
- wielokrotne powtarzane badanie odzysku na różnych poziomach stężeń i dla różnych matryc [84].

#### ANALIZA CRM-u / PT, ILC

CRM – certyfikowany materiał odniesienia

PT – badania biegłości

ILC – porównania między laboratoryjne

Odzysk oblicza się na podstawie uzyskanej średniej wartości certyfikowanego materiału odniesienia [91,92] korzystając z następującego wzoru:

$$R_{CRM} = \frac{\bar{x}_{CRM}}{x_{CRM}} \cdot 100\% \quad (32)$$

gdzie:

$R_{CRM}$  – odzysk [%]

$\bar{x}_{CRM}$  – wartość średnia z analiz certyfikowanego materiału odniesienia

$x_{CRM}$  – wartość przypisana certyfikowanego materiału odniesienia

Niepewność standardową odzysku wyznacza się z następującego wzoru [84]:

$$u(R_{CRM}) = R_{CRM} \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{CRM}}{\sqrt{n} \cdot \bar{x}_{CRM}}\right)^2 + \left(\frac{u(x_{CRM})}{x_{CRM}}\right)^2} \quad (33)$$

gdzie:

$u(R_{CRM})$  – niepewność standardowa odzysku

$s_{CRM}$  – odchylenie standardowe wartości mierzonej

$n$  – liczba powtórzeń

$u(x_{CRM})$  – niepewność standardowa certyfikowanego materiału odniesienia

Ww. wzory stosuje się również przy wykorzystaniu wyników otrzymanych z PT/ILC.

$$R_{PT} = \frac{\bar{x}_{PT}}{x_{PT}} \cdot 100\% \quad (34)$$

gdzie:

$R_{PT}$  – odzysk [%]

$\bar{x}_{PT}$  – wartość średnia z analiz próbki z PT

$x_{PT}$  – wartość przypisana z PT

$$u(R_{PT}) = R_{PT} \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{PT}}{\sqrt{n} \cdot \bar{x}_{PT}}\right)^2 + \left(\frac{u(x_{PT})}{x_{PT}}\right)^2} \quad (35)$$

gdzie:

$u(R_{PT})$  – niepewność standardowa odzysku

$s_{PT}$  – odchylenie standardowe wartości mierzonej

$n$  – liczba powtórzeń

$u(x_{PT})$  – niepewność standardowa wartości przypisanej

### METODA REFERENCYJNA

Odzysk jest szacowany na podstawie serii pomiarów typowych próbek. Pomiar wykonywane są przy pomocy metody badanej i metody odniesienia [84].

$$R_{ref} = \frac{\bar{x}_{bad}}{x_{ref}} \cdot 100\% \quad (36)$$

$R_{ref}$  – odzysk [%]

$\bar{x}_{bad}$  – wartość średnia uzyskana metodą badaną

$x_{ref}$  – wartość średnia uzyskana metodą referencyjną

$$u(R_{ref}) = R_{ref} \cdot \sqrt{\left(\frac{s_{bad}}{\sqrt{n} \cdot \bar{x}_{bad}}\right)^2 + \left(\frac{u(x_{ref})}{x_{ref}}\right)^2} \quad (37)$$

gdzie:

$u(R_{ref})$  – niepewność standardowa odzysku

$s_{bad}$  – odchylenie standardowe wartości uzyskanej metodą badaną

$n$  – liczba powtórzeń

$u(x_{ref})$  – niepewność standardowa metody referencyjnej

### PRÓBKİ WZBOGAZONE (DODATEK WZORCA)

Odzysk jest szacowany na podstawie serii pomiarów próbek sporządzonych na bazie matrycy z dodaną znaną ilością analitu. Wartość średnia porównywana jest z wartością oczekiwaną [84].

$$R_{wzb} = \frac{\bar{x}_{0+\Delta} - \bar{x}_0}{x_{\Delta}} \cdot 100\% \quad (38)$$

$R_{wzb}$  – odzysk [%]

$\bar{x}_{0+\Delta}$  – wartość średnia pomiarów próbek wzbożonych

$\bar{x}_0$  – wartość średnia pomiarów próbek niewzbożonych

$x_{\Delta}$  – wartość oczekiwanego przyrostu

$$u(R_{wzb}) = R_{wzb} \cdot \sqrt{\frac{\left(\frac{s_{0+\Delta}}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{s_0}{\sqrt{m}}\right)^2}{(\bar{x}_{0+\Delta} - \bar{x}_0)^2} + \left(\frac{u(x_{\Delta})}{x_{\Delta}}\right)^2} \quad (39)$$

gdzie:

$u(R_{wzb})$  – niepewność standardowa odzysku

$s_{0+\Delta}$  – odchylenie standardowe pomiaru próbki wzbożonej

$n$  – liczba powtórzeń próbki wzbożonej

$s_0$  – odchylenie standardowe średniej próbki niewzbożonej

$m$  – liczba powtórzeń próbki niewzbożonej

$u(x_{\Delta})$  – niepewność standardowa wartości oczekiwanego przyrostu

W celu sprawdzenia czy metoda obciążona jest błędem systematycznym przeprowadza się testowanie istotności różnicy pomiędzy wartością średnią (wyznaczoną z serii pomiarów), a prawdziwą. W tym celu oblicza się wartość współczynnika  $t_{obl}$ :

$$t_{obl} = \frac{\Delta}{S_{\Delta}} \quad (40)$$

$t_{obl}$  – eksperymentalna zmienna losowa t Studenta

$S_{\Delta}$  - odchylenie standardowe średniej ogólnej

Obliczoną wartość  $t_{obl}$  porównuje się z wartością krytyczną  $t_{kryt}(\alpha, f)$  dla poziomu istotności  $\alpha$  i liczby stopni swobody  $f = n(m-1)$ .

Gdy:

$t_{obl} > t_{kryt}$ . - różnica między wartością średnią a prawdziwą nie jest statystycznie istotna.

Metoda nie jest obciążona błędem systematycznym

$t_{obl} \leq t_{kryt}$ . - różnica między wartością średnią a prawdziwą jest statystycznie istotna.

Metoda jest obciążona błędem systematycznym.

Różna od zera wartość średniego błędu względnego może świadczyć o wystąpieniu istotnego błędu systematycznego. Należy wówczas skorygować wynik badania o poprawkę lub uwzględnić występowanie błędu systematycznego w obliczaniu niepewności złożonej metody [93].

#### 4.5.9. Niepewność pomiaru

Niepewność pomiaru to parametr związany z wynikiem pomiaru, charakteryzujący rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej [94]. Niepewność standardowa to niepewność wyniku pomiaru wyrażona jako jego odchylenie standardowe [95].

Niepewność standardową pomiaru można oszacować na dwa sposoby:

- typ A – ocena niepewności poprzez statystyczną analizę wyników serii obserwacji
- typ B – ocena niepewności za pomocą środków innych niż stosowanych w typie A, np.: wyników wcześniejszych analiz lub pomiarów, w tym danych z walidacji metody

analitycznej; danych producenta przyrządu pomiarowego; danych uzyskanych z wzorcowania lub zawartych w różnego rodzaju certyfikatach itd. [71].

Wynik pomiaru ( $y$ ) jest tylko przybliżeniem prawdziwej wartości mierzonej wielkości fizycznej ( $Y$ ). Ilościowym wyrazem tego przybliżenia jest niepewność pomiaru  $u(y)$ .

$$Y = y \pm u(y) \quad (41)$$

Można zatem stwierdzić, że jest on liczbowym rezultatem pomiaru wraz z wartością liczbową oszacowanej niepewności standardowej (w tych samych jednostkach) [96]. Należy go interpretować jako przedział, ponieważ nie ma pewności, że otrzymana wartość jest wartością prawdziwą.

Niepewność jest sumarycznym wyrazem ograniczeń metody. Nie można jednak stwierdzić, że błąd pomiaru ( $\delta$ ) jest równoznaczny z niepewnością standardową pomiaru [96]:

$$\delta = y - Y \quad \neq \quad u(y) = \sqrt{\text{VAR}(\delta)} \quad (42)$$

Niepewność standardową wyznacza się w oparciu o dane eksperymentalne (niepewność typu A) lub dane matematyczne (niepewność typu B). Przy szacowaniu niepewności standardowej istotnym elementem jest opisanie procedury pomiarowej w formie równania matematycznego (modelowanie) oraz identyfikacja czynników wpływających na niepewności pomiaru. Każdy pomiar można opisać za pomocą równania pseudo-modelowego [97]:

$$y = Y + B + e \quad (43)$$

gdzie:

$y$  – wartość pomiaru

$Y$  – wartość prawdziwa

$B$  – sumaryczny błąd systematyczny (bias lub odzysk)

$e$  – sumaryczny błąd losowy (precyzja w warunkach powtarzalności lub odtwarzalności)

W celu wyznaczenia niepewności złożonej należy zastosować prawo propagacji niepewności standardowych zgodnie z równaniem:

$$u(y) = \sqrt{u(y)_{los}^2 + u(y)_{sys}^2} \quad (44)$$

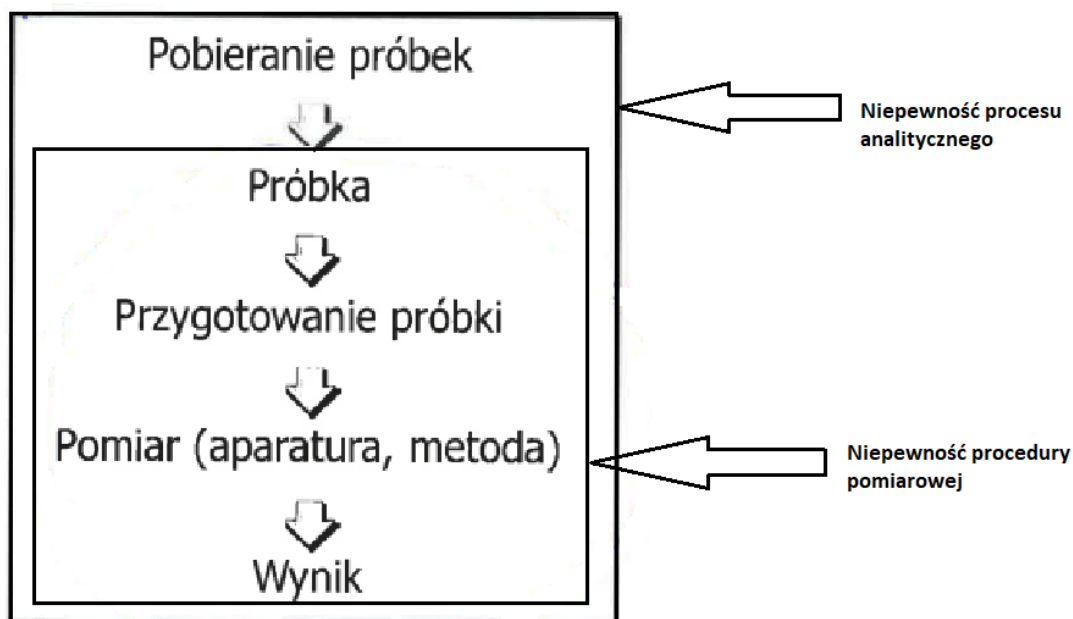
Niepewność rozszerzona  $U(y)$  jest otrzymywana przez pomnożenie wartości złożonej niepewności standardowej  $u(y)$  przez współczynnik rozszerzenia  $k$  [77]:

$$U(y) = k \cdot u(y) \quad (45)$$

Niepewność rozszerzona wyrażana jest dla poziomu prawdopodobieństwa 95%. Za wartość współczynnika  $k$  można przyjąć:

- $k=1,96$  ( $\approx 2$ ) – dominujący udział składowej o rozkładzie normalnym (większość analiz chemicznych)
- $k=t(P,f)$  – dominujący udział składowej o mniej niż 10 stopniach swobody, rozkład t-Studenta)
- $k=1,65$  – dominujący udział składowej o rozkładzie prostokątnym (np. pomiary hałasu na stanowiskach pracy) [97].

Na niepewność procedury pomiarowej składa się niepewność pobierania próbek oraz niepewność procesu analitycznego zgodnie z rysunkiem nr 14 [97]:



**Rysunek nr 14** Niepewność procedury pomiarowej i procesu analitycznego [97]



Ogólny model statystyczny szacowania niepewności pomiaru z uwzględnieniem pobierania próbki można opisać za pomocą równania pseudo-modelowego [97]:

$$y = Y + e_{\text{obiekt}} + e_{\text{próbkowanie}} + e_{\text{pomiar}} \quad (46)$$

gdzie:

$e_{\text{obiekt}}$  – błąd spowodowany zmiennością między obiektami

$e_{\text{próbkowanie}}$  – błąd spowodowany pobieraniem próbki z obiektu

$e_{\text{pomiar}}$  – całkowity błąd pomiaru (analizy)

## 5. Część doświadczalna i dyskusja wyników

### 5.1 Odczynniki, materiały i aparatura

W pracy doświadczalnej posłużono się następującymi odczynnikami / materiałami / aparaturą:

- Krzem wzorcowy handlowy firmy AccuStandards – 1000mg/L
- Kwas chlorowodorowy stężony (1,18) firmy MERCK Emsure
- Kwas azotowy stężony (1,40) firmy MERCK Emsure; 1:1 oraz 2N
- Kwas fluorowodorowy stężony (1,13) firmy MERCK Emsure
- Woda destylowana lub dejonizowana
- Dinitlenek diwodoru (1,11) stężony (Perhydrol) firmy MERCK Emsure
- Molibdenian amonu firmy MERCK (Supelco) – roztwór 5%
- Fenoloftaleina firmy AVANTOR – roztwór 1% w etanolu
- Waga analityczna firmy SARTORIUS model CP224S-0CE
- Pipety automatyczne obejmujące zakres 0,1ml – 10ml firmy BRAND Transferpette S typ digital
- Mineralizator mikrofalowy ETHOS firmy MILESTONE umożliwiający mineralizację próbki o masie 0,25 g z zastosowaniem 5 mL odczynników w temperaturze 220°C z możliwością skokowego programowania przyrostu temperatury
- Kolby miarowe polipropylenowe o objętości 100mL oraz 250mL
- Lejki z polipropylenu
- Spektrometry ICP-OES iCAP6300 oraz iCAP7400 firmy THERMO wyposażone w komputer z programem sterowania i zbierania danych(iTeva) umożliwiające pomiar w wersji radialnej i aksjalnej
- Spektrofotometr UV-VIS DR 6000 firmy HACH-Lange
- Kuwety szklane b=1cm oraz b=0,5cm
- Program do obliczeń statystycznych e-stat

## 5.2 Materiał badawczy

Stosowano następujące certyfikowane materiały odniesienia:

- 1) koncentrat cynku (siarczek cynku) o zawartości krzemu 0,122% - producent Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, Polska
- 2) koncentrat cynku (siarczek cynku) o zawartości krzemu 0,295% - producent Canadian Certified Reference Materials Project, Ottawa, Kanada
- 3) koncentrat ołowiu (siarczek ołowiu) o zawartości krzemu 0,305% - producent Canadian Certified Reference Materials Project, Ottawa, Kanada
- 4) tlenek cynku o zawartości krzemu 2,56% - producent Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, Polska
- 5) koncentrat cynku (siarczek cynku) o zawartości krzemu 9,30% - producent China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing, Chiny
- 6) ruda cynku o zawartości krzemu 38,77% - producent China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing, Chiny

Ponadto do badań wytypowano próbki rzeczywiste analizowane w Zakładach Górniczo-Hutniczych, a mianowicie:



- 1) ZnO produkowany z odpadów cynkonośnych (pyłów stalowniczych) o średniej zawartości Zn≈62%; Pb≈3%



- 2) PbS (galena) o średniej zawartości Zn≈3%; Pb≈63%



- 3) ZnO produkowany z odpadów cynkonośnych (szlamów) o średniej zawartości Zn≈57%; Pb≈2%



- 4) ZnS (blenda) importowany z kopalni Grot w Serbii o średniej zawartości Zn≈49%; Pb≈2,5%



- 5) ZnS (blenda) importowany z kopalni Lece w Serbii o średniej zawartości Zn≈51%; Pb≈0,6%



6) Odpad cynkonośny o kodzie 190205 (szlam z procesu) o średniej zawartości Zn≈13%; Pb≈6%



7) Odpad cynkonośny o kodzie 100207 (pyły stalownicze Singen) o średniej zawartości Zn≈35%; Pb≈0,1%



8) Odpad cynkonośny o kodzie 100213 (szlam Tiroler Rohre) o średniej zawartości Zn≈31%; Pb≈0,6%



9) Ruda cynkowo-ołowiowa importowana z kopalni ze Szwecji o średniej zawartości Zn≈8%; Pb≈4%

### 5.3 Dobór temperatury i czasu mineralizacji

Sporządzając plan walidacji metody założono, że do mineralizacji można zaproponować maksymalnie największą naważkę próbki, która z zachowaniem zasad bezpieczeństwa może zostać zmineralizowana – 0,25 g, która po mineralizacji zostanie przeniesiona do polipropylenowej kolby miarowej o pojemności 250 mL. Założenie takie spowodowane jest koniecznością osiągnięcia jak najlepszej precyzji oznaczeń, która pogarsza się wraz z obniżaniem masy ważonej próbki lub zwiększaniem objętości kolby, do której przenoszony jest mineralizat.

Pierwszym etapem doświadczenia było dobranie odpowiednich warunków mineralizacji. Korzystając z instrukcji obsługi mineralizatora oraz aplikacji producenta [98,99] zaproponowano następujące warunki pracy dla 8 mL stosowanych odczynników (5 mL kwas solny, 1 mL kwas azotowy, 1 mL nadtlenu wodoru oraz 1 mL kwas fluorowodorowy) i przy pełnym obciążeniu mineralizatora (15 stanowisk z próbkami zważonymi po 0,25 g każda):

-25 minut dochodzenie do temperatury 220°C

-15 minut mineralizacja w temperaturze 220°C

-40 minut chłodzenie

Zaproponowane warunki okazały się nieodpowiednie, mineralizacja została przerwana automatycznie, przyczyną był zbyt krótki czas dojścia do temperatury 220°C.

Przedłużono zatem odpowiednie etapy ogrzewania o 5 minut stosując dodatkowo segmentację:

- 20 minut dochodzenie do temperatury 190°C
- 10 minut dochodzenie do temperatury 220°C
- 15 minut mineralizacja w temperaturze 220°C
- 40 minut chłodzenie

Te warunki również okazały się nieodpowiednie, mineralizacja została przerwana automatycznie, przyczyną był zbyt krótki czas dojścia do temperatury 190°C.

Ponownie wprowadzono modyfikację procesu wydłużając czas dojścia do temperatury 190°C w następujących warunkach:

- 25 minut dochodzenie do temperatury 190°C
- 10 minut dochodzenie do temperatury 220°C
- 15 minut mineralizacja w temperaturze 220°C
- 40 minut chłodzenie

Tak dobrane warunki okazały się odpowiednie. Dalsze badania realizowano zatem z ich zachowaniem.

## **5.4 Dobór odczynników oraz ich ilości. Parametry pomiaru ICP-OES.**

W związku z wysoką temperaturą wrzenia kwasu siarkowego oraz wybuchowością kwasu nadchlorowego, co zostało opisane w pkt. 4.2, w celu doboru odpowiednich odczynników do procesu mineralizacji postanowiono ograniczyć je do:

- kwasu chlorowodorowego
- kwasu azotowego
- kwasu fluorowodorowego
- nadtlenku wodoru

Z tak wybranych odczynników stworzono różne kombinacje zgodnie z tabelą nr 2.

**Tabela nr 2** Rodzaj oraz ilość stosowanych odczynników podczas mineralizacji mikrofalowej

Lp.	Ilość zastosowanego odczynnika [mL]			
	Kwas chlorowodorowy	Kwas azotowy	Nadtlenek wodoru	Kwas fluorowodorowy
1	5	1	1	1
2	5	1	-	1
3	5	2	-	1
4	5	-	1	1
5	5	-	-	1
6	4	1	-	1
7	4	1	1	1
8	4	-	1	1
9	3	1	-	1
10	3	1	1	1

Dane literaturowe wskazują, że dla próbek z niską zawartością dwutlenku krzemu (do 10%, a więc do ok. 5% krzemu) do rozтворzenia próbki potrzebne jest nie więcej niż 0,5 mL kwasu fluorowodorowego [100]. W celu stwierdzenia prawidłowości proponowanych kombinacji lub ich eliminacji jako próbek użyto certyfikowanych materiałów odniesienia wyprodukowanych przez kompetentnych producentów, zestawionych w punkcie 5.2. Założono, że do wytypowania najbardziej optymalnej mieszaniny reakcyjnej należy posłużyć się podstawowym parametrem określającym poprawność metody – odzyskiem, który powinien wynosić dla każdego wzorca (bez względu na zawartość krzemu) wartość w przedziale 90% - 110% [101].

Pomiary na spektrometrze ICP-OES realizowano przy następujących parametrach (Tabela nr 3.):

**Tabela nr 3** Parametry pracy spektrometru ICP-OES

Parametr	Wartość
Moc częstotliwości radiowej (RF)	1150 W
Przepływ gazu w nebulizatorze	0,50 L/min
Przepływ gazu pomocniczego	0,5 L/min
Przepływ gazu plazmowego	12 L/min
Prędkość pompy	50 rpm
Przepływ przedmuchu	standardowy
Ciśnienie nebulizatora	210a

## 5.5 Ustalenie zakresu roboczego metody

W Zakładach Górniczo-Hutniczych "BOLESŁAW" S.A materiały cynko i ołowionośne zawierają krzem w zakresie 0,1% - 50%. W związku z tym, wymogiem koniecznym wdrożenie takiej metody, której parametry będą obejmowały ten zakres. Wartością graniczną zawartości krzemu w koncentraty cynku nie powodującą zaburzenia procesu technologicznego jest 1%. Stosując masę próbki 0,25 g, która zostanie przeniesiona do kolby miarowej o pojemności 250 mL należy obliczyć pierwszy i ostatni punkt krzywej kalibracyjnej, która obejmowałaby zakres 0,1% - 10% krzemu. Zastosowano następujący wzór:

$$x_{Si} = \frac{c_{Si} \cdot V_{kolby}}{m_{próbki}} \cdot 100\% \quad (47)$$

gdzie:

$x_{Si}$  – zawartość krzemu w próbce [%]

$c_{Si}$  – stężenie krzemu odczytane z krzywej kalibracyjnej [mg/L]

$V_{kolby}$  – objętość kolby [L]

$m_{próbki}$  – masa próbki [mg]

Zakładając, że  $x_{Si}=0,1\%$  obliczono pierwszy punkt krzywej kalibracyjnej, który wyniósł 1 mg/L, gdy  $x_{Si}=10\%$  stężenie ostatniego punktu krzywej kalibracyjnej powinno wynieść 100 mg/L. W takim zakresie skalibrowano spektrometr ICP-OES. Przygotowano następujące stężenia roztworów krzemu: 0 mg/L; 1 mg/L, 10 mg/L; 30mg/L; 60 mg/L oraz 100 mg/L. Do sporządzenia wzorców wykorzystano handlowy wzorzec krzemu o stężeniu 1000 mg/L. Kolejnym etapem był wybór linii analitycznych, dla których zostanie przeprowadzona kalibracja oraz wybór pozycji pomiaru: aksjalnej lub radialnej. Wybór linii analitycznych podyktowany był kilkoma względami:

- brak interferentów spektralnych, których obecność mogłaby fałszować wyniki pomiaru
- wysoka czułość stosowanych linii analitycznych
- granica oznaczalności nie większa niż 0,1% dla każdej z linii analitycznych
- współczynnik zmienności krzywej kalibracyjnej nie większy niż 3% dla każdej z linii analitycznych.

Korzystając z danych literaturowych [102] wytypowano następujące linie analityczne: 212,412 nm, 251,611 nm oraz 288,158 nm. Dla linii analitycznej 212,412 nm

interferentem jest molibden, dla linii analitycznej 288,158 nm – chrom, natomiast linia analityczna 251,611 nm jest wolna od interferencji spektralnych.

## 5.6 Kalibracja spektrometru w pozycji aksjalnej

Kalibracje spektrometru w pozycji aksjalnej przedstawiono dla każdej z trzech wymienionych linii analitycznych. W pierwszym etapie wykonano obliczenia dla linii analitycznej wynoszącej 212,412 nm. Tabela nr 4 przedstawia zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 4** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

nr	y	y <sub>śr</sub>	u(y)	x
1	11.98	10.65	0.6706	0
	10.16			
	9.82			
2	1375	1375	0.5774	1
	1376			
	1374			
3	12850	12870	11.55	10
	12890			
	12870			
4	38680	38770	66.58	30
	38730			
	38900			
5	78190	78260	98.21	60
	78130			
	78450			
6	128200	128500	176.4	100
	128800			
	128600			

gdzie:



y – zliczenia

$y_{\text{sr}}$  – średnia zliczeń z trzech powtórzeń

$u(y)$  – niepewność standardowa zliczeń

x – stężenie wzorca krzemu [mg/L]

### Współczynniki regresji

Współczynnik nachylenia prostej wraz z przedziałem ufności

**$a \pm t(95\%,4)s_a$** : 1289 ± 14.88

Współczynnik przecięcia prostej z osią Y wraz z przedziałem ufności

**$b \pm t(95\%,4)s_b$** : 134.4 ± 733.8

Błąd standardowy współczynnika nachylenia (niepewność standardowa współczynnika nachylenia)

**$s_a$** : 5.358

Błąd standardowy współczynnika przecięcia (niepewność standardowa współczynnika przecięcia)

**$s_b$** : 264.3

Resztowe odchylenie standardowe

**$s_{y/x}$** : 475.2

Błąd standardowy metody

**$s_m$** : 0.3688

Współczynnik zmienności metody

**$v_m$** : 1.101%

Współczynnik determinacji (współczynnik korelacji)

**$r^2$** : 0.9999 (**r**: 1)

Współczynnik korelacji współczynników b i a

**$r_{ba}$** : -0.6791

Uzyskana krzywa kalibracyjna jest liniowa w całym zakresie o czym informuje nas współczynnik determinacji  $r^2 = 0,9999$ . Metoda charakteryzuje się niewielką zmiennością, współczynnik zmienności metody wynosi 1,2%, natomiast czułość metody związana z współczynnikiem nachylenia prostej wynosi 1289[1/(mg/L)] co oznacza, że zmiana zliczeń o 1289 powoduje zmianę stężenia krzemu o 1 mg/L.

## Współczynniki istotności statystycznej

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$t_{kryt}(95\%,4)$ : 2.776

Współczynnik istotności a

$t_a$ : 240.5 ( $a \neq 0$ )

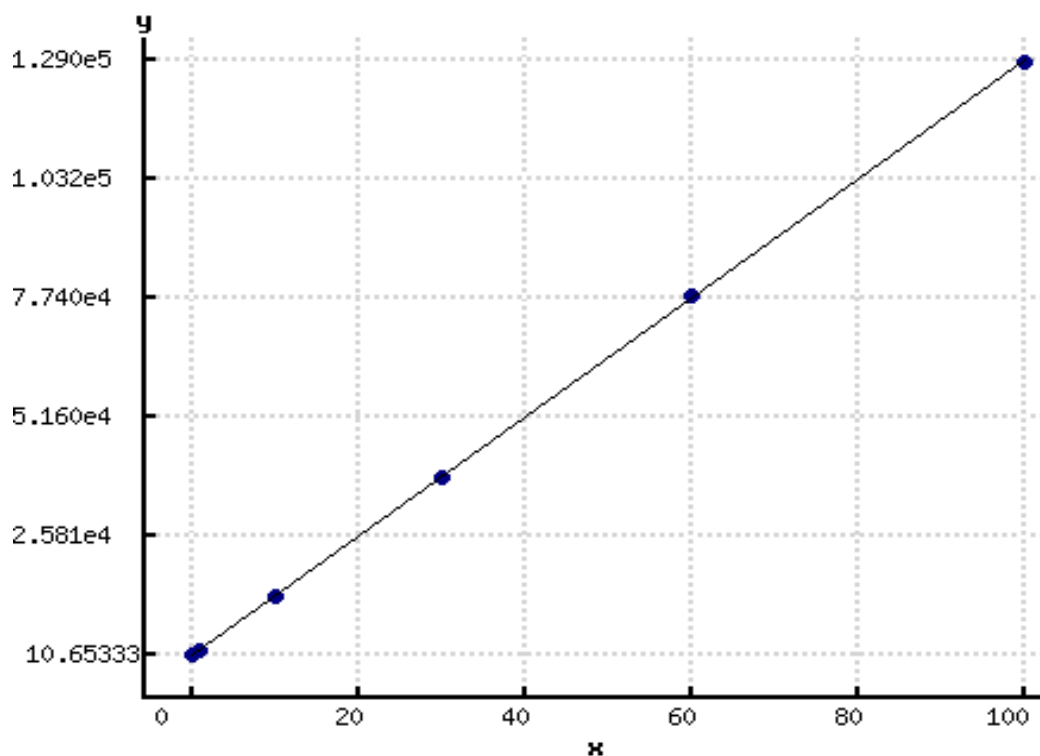
Współczynnik istotności b

$t_b$ : 0.5085 ( $b = 0$ )

Współczynnik istotności r

$t_r$ : 200 ( $r \neq 0$ , zmienne skorelowane)

Wykres zależności zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla badanej linii analitycznej przedstawiono na rysunku nr 15.



**Rysunek nr 15** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

Ponieważ  $t_a > t_{krytyczne}$  współczynnik nachylenia jest istotny, należy obliczyć współczynnik przesunięcia a metoda charakteryzuje się dobrą czułością.

Ponieważ prawdziwa jest nierówność  $t_b < t_{krytyczne}$  współczynnik przesunięcia równy jest zero a krzywa wzorcowa przechodzi przez początek układu współrzędnych.

W przypadku porównania  $t_r$  z  $t_{krytyczne}$  wykazano, że  $t_r > t_{krytyczne}$  współczynnik korelacji liniowej istotnie różni się od zera, krzywą kalibracji można opisać równaniem prostej.

W tabeli nr 5 zestawiono przewidywane wartości stężenia krzemu (zmienna X) wyznaczone z krzywej regresji.

**Tabela nr 5** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

nr	$y_{\text{sr}}$	$x_0$	$u(x_0)$
1	10.65	-0.09604	0.2958
2	1375	0.9627	0.2938
3	12870	9.883	0.2787
4	38770	29.98	0.2612
5	78260	60.63	0.2841
6	128500	99.64	0.379

W kolejnym etapie obliczeń wyznaczono wartości granicy wykrywalności i oznaczalności korzystając z wzorów [103]:

$$x_{gw} = \frac{3 \cdot s_b}{a} \quad (48)$$

$$x_{go} = \frac{6 \cdot s_b}{a} \quad (49)$$

gdzie:

$s_b$  – błąd standardowy współczynnika przecięcia (niepewność standardowa współczynnika przecięcia)

$a$  – współczynnik nachylenia prostej

Uzyskano następujące wyniki:

Granica wykrywalności

$x_{GW}$ : 0,615mg/l

## Granica oznaczalności

$x_{Go}$  1,22mg/l

Dla stosowanej masy próbki 0,25 g i objętości kolby 250 ml granica oznaczalności krzemu wynosi 0,122% co przekracza założony na wstępie początek zakresu pomiarowego metody – 0,1% krzemu. Wynika z tego, że wybór linii analitycznej równej 212,412 nm nie jest korzystny z punktu widzenia prawidłowo opracowanej procedury oznaczania.

W kolejnym etapie wykonano podobne obliczenia dla linii analitycznej wynoszącej 251,611 nm. W tabeli nr 6 zestawiono zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 6** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

nr	y	$y_{\text{sr}}$	$u(y)$	x
1	44.55	45.23	0.8398	0
	44.24			
	46.9			
2	5493	5505	11.02	1
	5527			
	5495			
3	51690	51570	64.89	10
	51470			
	51540			
4	152800	153100	300	30
	153700			
	152800			
5	303100	304800	2027	60
	302400			
	308800			

<b>6</b>	491900	492300	1229	100
	490400			
	494600			

### Współczynniki regresji

Współczynnik nachylenia prostej wraz z przedziałem ufności

$$\mathbf{a} \pm \mathbf{t(95\%,4)}\mathbf{s}_a: 4943 \pm 128.7$$

Współczynnik przecięcia prostej z osią Y wraz z przedziałem ufności

$$\mathbf{b} \pm \mathbf{t(95\%,4)}\mathbf{s}_b: 2302 \pm 6347$$

Błąd standardowy współczynnika nachylenia (niepewność standardowa współczynnika nachylenia)

$$\mathbf{s}_a: 46.34$$

Błąd standardowy współczynnika przecięcia (niepewność standardowa współczynnika przecięcia)

$$\mathbf{s}_b: 2286$$

Resztowe odchylenie standardowe

$$\mathbf{s}_{y/x}: 4110$$

Błąd standardowy metody

$$\mathbf{s}_m: 0.8316$$

Współczynnik zmienności

$$\mathbf{v}_m: 2.482\%$$

Współczynnik determinacji (współczynnik korelacji)

$$\mathbf{r}^2: 0.9996 \text{ (r: } 0.9998)$$

Współczynnik korelacji współczynników b i a

$$\mathbf{r}_{ba}: -0.6791$$

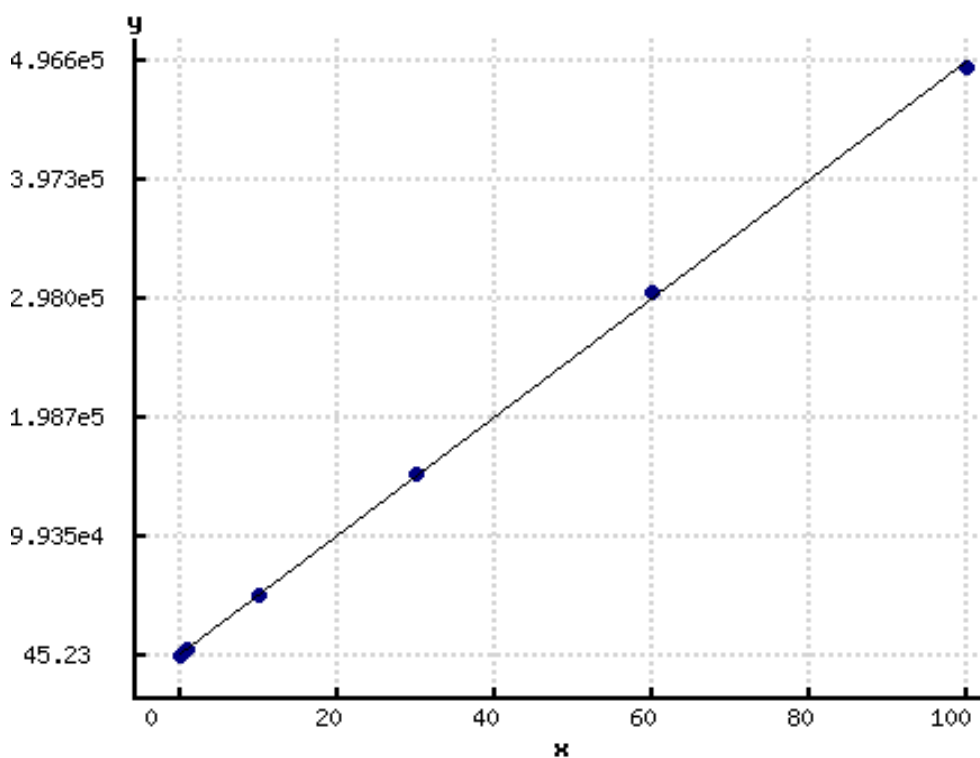
Stwierdzono, że krzywa kalibracyjna jest liniowa w całym zakresie o czym informuje nas współczynnik determinacji  $r^2 = 0,9996$ . Metoda charakteryzuje się niewielką zmiennością, współczynnik zmienności metody wynosi 2,5%, natomiast czułość metody związana z współczynnikiem nachylenia prostej wynosi  $4943[1/(mg/L)]$  co oznacza, że zmiana zliczeń o 4943 powoduje zmianę stężenia krzemu o 1mg/L.

W tabeli nr 7 zestawiono przewidywane wartości stężenia krzemu (zmienna X) wyznaczone z krzywej regresji.

**Tabela nr 7** Przewidywane wartości zmiennej  $X$  wyznaczone z krzywej regresji dla linii 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

nr	$y_{\text{sr}}$	$x_0$	$u(x_0)$
1	45.23	-0.4567	0.6687
2	5505	0.648	0.6638
3	51570	9.967	0.628
4	153100	30.51	0.5887
5	304800	61.19	0.6428
6	492300	99.14	0.8511

Na rysunku nr 16 przedstawiono wykres zależności zliczeń w funkcji stężenia krzemu.



**Rysunek nr 16** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

## Współczynniki istotności statystycznej

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$t_{kryt}(95\%,4)$ : 2.776

Współczynnik istotności a

$t_a$ : 106.7 (**a ≠ 0**)

Współczynnik istotności b

$t_b$ : 1.007 (**b = 0**)

Współczynnik istotności r

$t_r$ : 99.98 (**r ≠ 0, zmienne skorelowane**)

Ponieważ  $t_a > t_{krytyczne}$  współczynnik nachylenia jest istotny, należy obliczyć współczynnik przesunięcia a metoda charakteryzuje się dobrą czułością.

Ponieważ prawdziwa jest nierówność  $t_b < t_{krytyczne}$  współczynnik przesunięcia równy jest zero a krzywa wzorcowa przechodzi przez początek układu współrzędnych.

W przypadku porównania  $t_r$  z  $t_{krytyczne}$  wykazano, że  $t_r > t_{krytyczne}$  współczynnik korelacji liniowej istotnie różni się od zera, krzywą kalibracji można opisać równaniem prostej.

Następnie obliczono wartości granicy wykrywalności i oznaczalności:

Granica wykrywalności

$x_{GW}$ : 1,385mg/L

Granica oznaczalności

$x_{GO}$  2,77mg/L

Dla stosowanej masy próbki 0,25 g i objętości kolby 250 mL granica oznaczalności krzemu wynosi 0,277% co przekracza założony na wstępie początek zakresu pomiarowego metody – 0,1% krzemu. Wynika z tego, że wybór linii analitycznej równej 251,611 nm nie jest korzystny z punktu widzenia prawidłowo opracowanej procedury oznaczania.

W kolejnym etapie wykonano podobne obliczenia dla linii analitycznej wynoszącej 288,158 nm. W tabeli nr 8 zestawiono zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 8** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 288,158 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

nr	y	y <sub>śr</sub>	u(y)	x
1	182.6	186.5	2.448	0
	185.8			
	191			
2	3528	3528	2.309	1
	3524			
	3532			
3	31780	31720	99.39	10
	31530			
	31860			
4	94710	95230	368.4	30
	95940			
	95030			
5	191000	192500	742.4	60
	193000			
	193400			
6	318000	318900	2018	100
	322800			
	316000			

### Współczynniki regresji

Współczynnik nachylenia prostej wraz z przedziałem ufności

$$a \pm t(95\%,4)s_a: 3192 \pm 18.51$$

Współczynnik przecięcia prostej z osią Y wraz z przedziałem ufności

$$b \pm t(95\%,4)s_b: 92.9 \pm 913.4$$

Błąd standardowy współczynnika nachylenia (niepewność standardowa współczynnika nachylenia)

$$s_a: 6.669$$

Błąd standardowy współczynnika przecięcia (niepewność standardowa współczynnika przecięcia)



$s_b$ : 329

Resztowe odchylenie standardowe

$s_{y/x}$ : 591.5

Błąd standardowy metody

$s_m$ : 0.1853

Współczynnik zmienności

$v_m$ : 0.5531%

Współczynnik determinacji (współczynnik korelacji)

$r^2$ : 1 ( $r$ : 1)

Współczynnik korelacji współczynników b i a

$r_{ba}$ : -0.6791

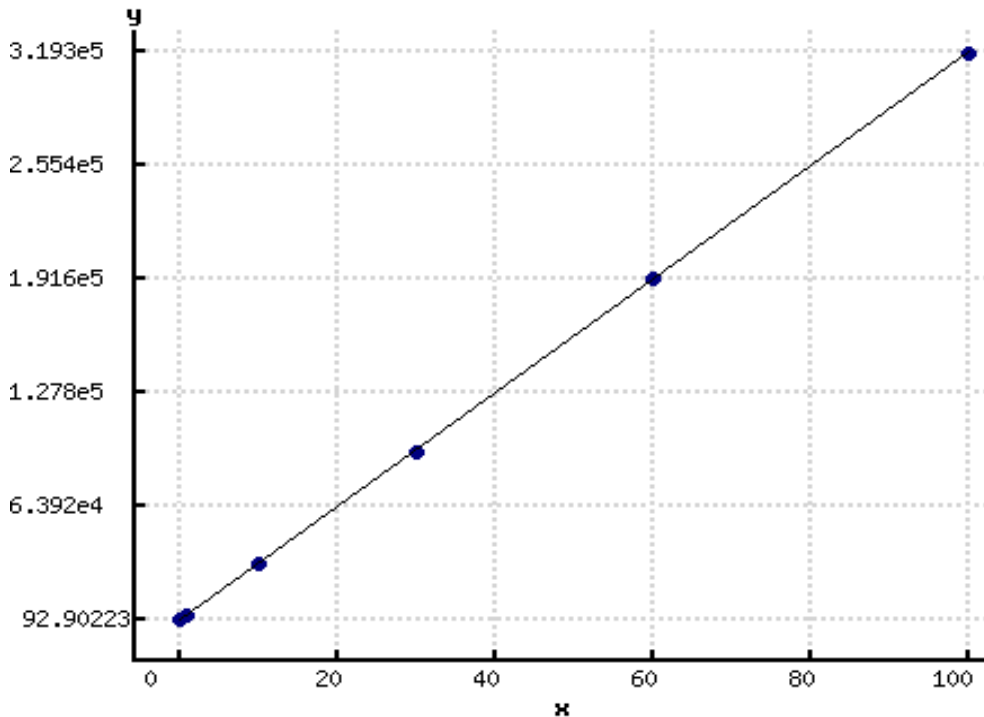
Krzywa kalibracyjna jest liniowa w całym zakresie o czym informuje nas współczynnik determinacji  $r^2=1$ . Metoda charakteryzuje się niewielką zmiennością, współczynnik zmienności metody wynosi 0,55%, natomiast czułość metody związana z współczynnikiem nachylenia prostej wynosi 3192[1/(mg/L)] co oznacza, że zmiana zliczeń o 3192 powoduje zmianę stężenia krzemu o 1mg/L.

W tabeli nr 9 zestawiono przewidywane wartości stężenia krzemu (zmienna X) wyznaczone z krzywej regresji.

**Tabela nr 9** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 288, 158 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

nr	$y_{\text{sr}}$	$x_0$	$u(x_0)$
1	186.5	0.02932	0.1485
2	3528	1.076	0.1475
3	31720	9.911	0.14
4	95230	29.81	0.1313
5	192500	60.28	0.1425
6	318900	99.9	0.1908

Na rysunku nr 17 przedstawiono wykres zależności zliczeń w funkcji stężenia krzemu.



**Rysunek nr 17** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 288,158 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

**Współczynniki istotności statystycznej**

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$t_{kryt}(95\%,4)$ : 2.776

Współczynnik istotności a

$t_a$ : 478.6 (**a ≠ 0**)

Współczynnik istotności b

$t_b$ : 0.2824 (**b = 0**)

Współczynnik istotności r

$t_r$ : nieokreślony

Ponieważ  $t_a > t_{krytyczne}$  współczynnik nachylenia jest istotny, należy obliczyć współczynnik przesunięcia a metoda charakteryzuje się dobrą czułością.

Ponieważ prawdziwa jest nierówność  $t_b < t_{krytyczne}$  współczynnik przesunięcia równy jest zero a krzywa wzorcowa przechodzi przez początek układu współrzędnych.

Następnie obliczono wartości granic wykrywalności i oznaczalności:

Granica wykrywalności

$x_{GW}$ : 0,31mg/L

Granica oznaczalności

$x_{GO}$  0,62mg/L

Dla stosowanej masy próbki 0,25 g i objętości kolby 250 ml granica oznaczalności krzemu wynosi 0,062% co nie przekracza założonego na wstępie początku zakresu pomiarowego metody – 0,1% krzemu. Z obliczeń wynika, że został spełniony warunek dotyczący granicy oznaczalności, krzem można oznaczać za pomocą linii 288,158 nm.

Przedstawione obliczenia związane z krzywą kalibracyjną na wstępie eliminują dwie linie analityczne - 212,412 nm, 251,611 nm. Aby móc wykorzystać wszystkie referencyjne linie analityczne należało zrezygnować z wzorców o stężeniach 30 mg/L oraz 60 mg/L, tak, aby zmniejszyć wartość niepewności standardowej współczynnika przecięcia  $s_b$  wykorzystywanego do obliczenia granicy oznaczalności (wzór nr 22). Ponownie wykonano obliczenia stosując do kalibracji wzorce o stężeniach: 0mg/L; 1mg/L; 10mg/L; oraz 100mg/L.

Obliczenia dla poszczególnych linii analitycznych przedstawiono poniżej.

W pierwszym etapie wykonano obliczenia dla linii analitycznej wynoszącej 212,412 nm. W tabeli nr 10 zestawiono zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 10** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 3-y punktowej kalibracji

nr	y	$y_{\text{sr}}$	u(y)	x
1	11.98	10.65	0.6706	0
	10.16			
	9.82			
2	1375	1375	0.5774	1
	1376			
	1374			

<b>3</b>	12850	12870	11.55	10
	12890			
	12870			
<b>4</b>	128200	128500	176.4	100
	128800			
	128600			

### Współczynniki regresji

Współczynnik nachylenia prostej wraz z przedziałem ufności

$$a \pm t(95\%,2)s_a: 1285 \pm 2.22$$

Współczynnik przecięcia prostej z osią Y wraz z przedziałem ufności

$$b \pm t(95\%,2)s_b: 41.07 \pm 111.5$$

Błąd standardowy współczynnik nachylenia (niepewność standardowa współczynnika nachylenia)

$$s_a: 0.5159$$

Błąd standardowy wsp. przecięcia (niepewność standardowa współczynnika przecięcia)

$$s_b: 25.92$$

Resztowe odchylenie standardowe

$$s_{y/x}: 43.22$$

Błąd standardowy metody

$$s_m: 0.03364$$

Współczynnik zmienności

$$v_m: 0.1212\%$$

Współczynnik determinacji (współczynnik korelacji)

$$r^2: 1 \quad (r: 1)$$

Współczynnik korelacji współczynników b i a

$$r_{ba}: -0.5522$$

Krzywa kalibracyjna jest liniowa w całym zakresie o czym informuje nas współczynnik determinacji  $r^2=1$ . Metoda charakteryzuje się niewielką zmiennością, współczynnik zmienności metody wynosi 0,12%, natomiast czułość metody związana z współczynnikiem nachylenia prostej wynosi  $1285[1/(\text{mg/L})]$  co oznacza, że zmiana zliczeń o 1285 powoduje zmianę stężenia krzemu o 1 mg/L.

W tabeli nr 11 zestawiono przewidywane wartości stężenia krzemu (zmienna X) wyznaczone z krzywej regresji.

**Tabela nr 11** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 3-y punktowej kalibracji

nr	$y_{\text{sr}}$	$x_0$	$u(x_0)$
1	10.65	-0.02367	0.02801
2	1375	1.038	0.02784
3	12870	9.984	0.02666
4	128500	100	0.03875

### Współczynniki istotności statystycznej

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$t_{\text{kryt}}(95\%,2)$ : 4.303

Współczynnik istotności a

$t_a$ : 2491 (**a ≠ 0**)

Współczynnik istotności b

$t_b$ : 1.584 (**b = 0**)

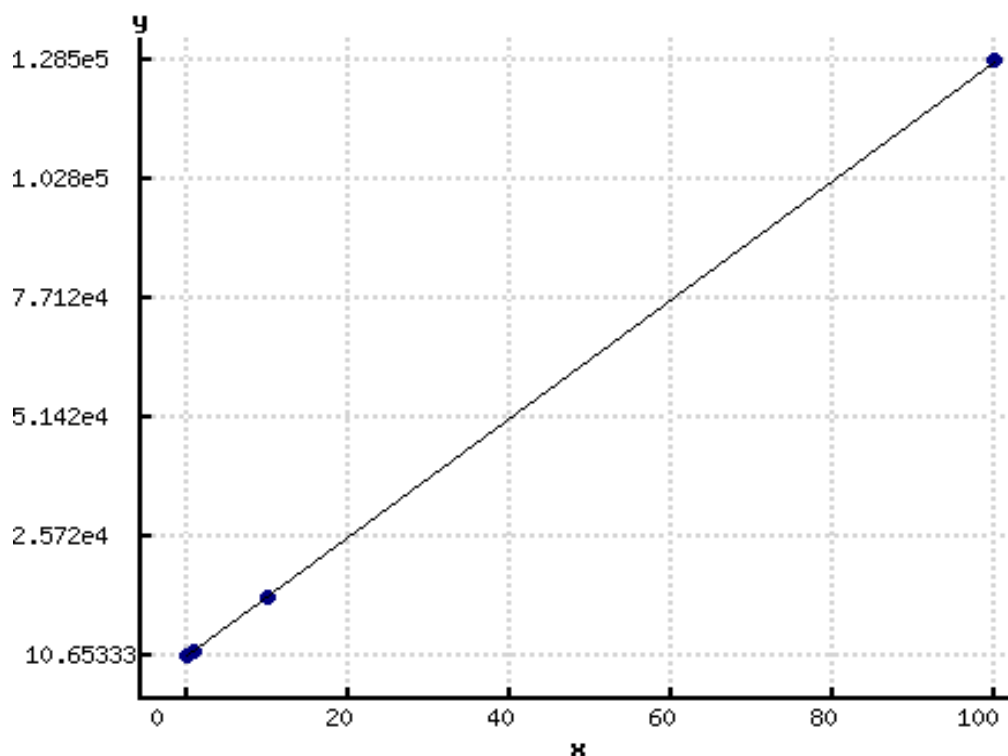
Współczynnik istotności r

$t_r$ : nieokreślony

Ponieważ  $t_a > t_{\text{krytyczne}}$  współczynnik nachylenia jest istotny, należy obliczyć współczynnik przesunięcia a metoda charakteryzuje się dobrą czułością.

Ponieważ prawdziwa jest nierówność  $t_b < t_{\text{krytyczne}}$  współczynnik przesunięcia równy jest zero a krzywa wzorcowa przechodzi przez początek układu współrzędnych.

Na rysunku nr 18 przedstawiono wykres zależności zliczeń w funkcji stężenia krzemu.



**Rysunek nr 18** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

Następnie obliczono wartości granic wykrywalności i oznaczalności:

Granica wykrywalności

$x_{GW}$ : 0,06mg/L

Granica oznaczalności

$x_{Go}$  0,12mg/L

Dla stosowanej masy próbki 0,25 g i objętości kolby 250 mL granica oznaczalności krzemu wynosi 0,012%, co nie przekracza założonego na wstępie początku zakresu pomiarowego metody – 0,1% krzemu. Wynika z tego, że usunięcie z krzywej wzorcowej roztworów wzorcowych o stężeniach 30 mg/L oraz 60 mg/L wpłynęło korzystnie na wartość granicy oznaczalności i przy takich warunkach linia ta może być wykorzystywana do dalszych oznaczeń.

Poniżej przedstawiono obliczenia dla linii 251,611 nm z zastosowaniem roztworów wzorcowych o stężeniach 0 mg/L; 1 mg/L; 10 mg/L oraz 100 mg/L

W tabeli nr 12 zestawiono zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 12** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 3-y punktowej kalibracji

nr	y	y <sub>śr</sub>	u(y)	x [mg/l]
1	44.55	45.23	0.8398	0
	44.24			
	46.9			
2	5493	5505	11.02	1
	5527			
	5495			
3	51690	51570	64.89	10
	51470			
	51540			
4	491900	492300	1229	100
	490400			
	494600			

### Współczynniki regresji

Współczynnik nachylenia prostej wraz z przedziałem ufności

$$a \pm t(95\%,2)s_a: 4915 \pm 64.14$$

Współczynnik przecięcia prostej z osią Y wraz z przedziałem ufności

$$b \pm t(95\%,2)s_b: 971.4 \pm 3223$$

Błąd standardowy współczynnika nachylenia (niepewność standardowa współczynnika nachylenia)

$$s_a: 14.91$$

Błąd standardowy współczynnika przecięcia (niepewność standardowa współczynnika przecięcia)

$$s_b: 749.1$$

Resztowe odchylenie standardowe

$$s_{y/x}: 1249$$

Błąd standardowy metody

$s_m$ : 0.2542

Współczynnik zmienności

$v_m$ : 0.916%

Współczynnik determinacji (współczynnik korelacji)

$r^2$ : 1 ( $r$ : 1)

Współczynnik korelacji współczynników b i a

$r_{ba}$ : -0.5522

Krzywa kalibracyjna jest liniowa w całym zakresie o czym informuje nas współczynnik determinacji  $r^2=1$ . Metoda charakteryzuje się niewielką zmiennością, współczynnik zmienności metody wynosi 0,92%, natomiast czułość metody związana z współczynnikiem nachylenia prostej wynosi  $4915[1/(mg/L)]$  co oznacza, że zmiana zliczeń o 4915 powoduje zmianę stężenia krzemu o 1 mg/L.

### Współczynniki istotności statystycznej

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$t_{kryt}(95\%,2)$ : 4.303

Współczynnik istotności a

$t_a$ : 329.7 (**a  $\neq$  0**)

Współczynnik istotności b

$t_b$ : 1.297 (**b = 0**)

Współczynnik istotności r

$t_r$ : nieokreślony

Ponieważ  $t_a > t_{krytyczne}$  współczynnik nachylenia jest istotny, należy obliczyć współczynnik przesunięcia a metoda charakteryzuje się dobrą czułością.

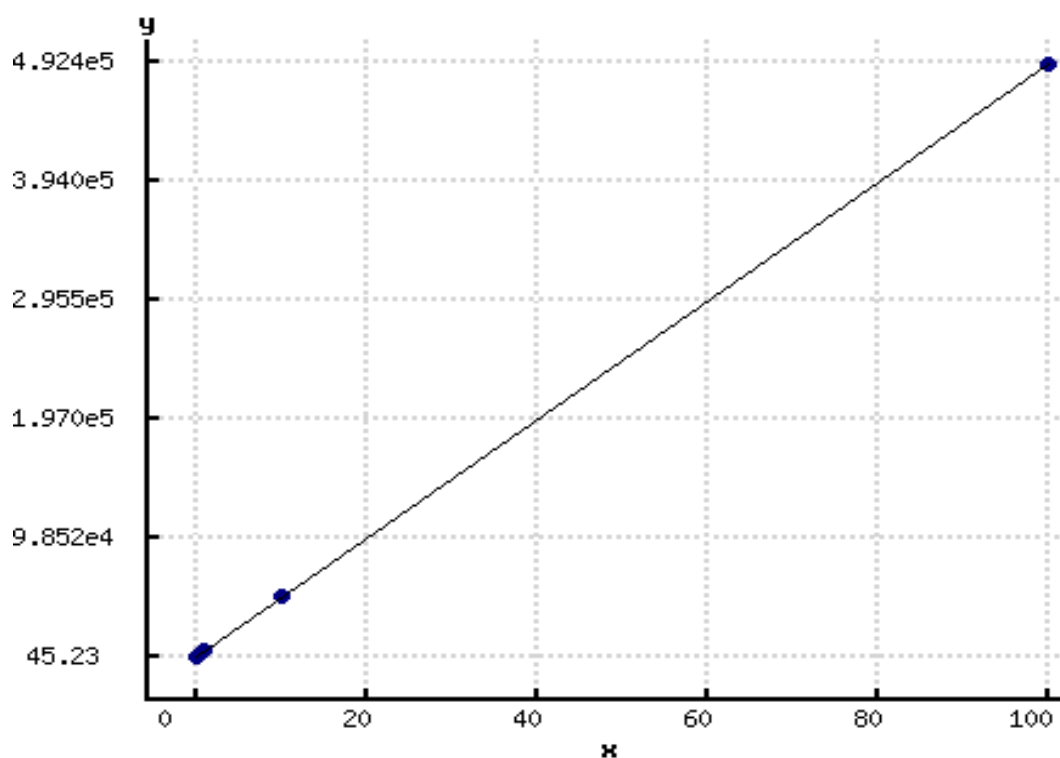
Ponieważ prawdziwa jest nierówność  $t_b < t_{krytyczne}$  współczynnik przesunięcia równy jest zero a krzywa wzorcowa przechodzi przez początek układu współrzędnych.

W tabeli nr 13 zestawiono przewidywane wartości stężenia krzemu (zmienna X) wyznaczone z krzywej regresji, na rysunku nr 19 przedstawiono wykres zależności zliczeń w funkcji stężenia krzemu.



**Tabela nr 13** Przewidywane wartości zmiennej  $X$  wyznaczone z krzywej regresji dla linii 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 3-y punktowej kalibracji

nr	$y_{\text{sr}}$	$x_0$ [mg/l]	$u(x_0)$
1	45.23	-0.1885	0.2118
2	5505	0.9225	0.2105
3	51570	10.29	0.2012
4	492300	99.97	0.2927



**Rysunek nr 19** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

Wartości granic wykrywalności i oznaczalności:

Granica wykrywalności

$x_{GW}$ : 0,457mg/l

Granica oznaczalności

$x_{GO}$  0,91mg/l

Dla stosowanej masy próbki 0,25 g i objętości kolby 250 ml granica oznaczalności krzemu wynosi 0,091% co nie przekracza założonego na wstępie początku zakresu pomiarowego metody – 0,1% krzemu. Wynika z tego, że usunięcie z krzywej wzorcowej roztworów wzorcowych o stężeniach 30 mg/L oraz 60 mg/L wpłynęło korzystnie na wartość granicy oznaczalności i przy takich warunkach linia ta może być wykorzystywana do dalszych oznaczeń. Dla zmienionych warunków, pomimo spełnienia kryterium związanego z granicą oznaczalności dla kalibracji 5-cio punktowej, dla linii analitycznej 288,158 nm dokonano podobnych obliczeń.

W tabeli nr 14 zestawiono zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 14** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 288,158 nm dla pozycji aksjalnej przy 3-y punktowej kalibracji

nr	y	$y_{\text{sr}}$	u(y)	x [mg/l]
1	182.6	186.5	2.448	0
	185.8			
	191			
2	3528	3528	2.309	1
	3524			
	3532			
3	31780	31720	99.39	10
	31530			
	31860			
4	318000	318900	2018	100
	322800			
	316000			

## Współczynniki regresji

Współczynnik nachylenia prostej wraz z przedziałem ufności

$$a \pm t(95\%,2)s_a: 3188 \pm 13.04$$

Współczynnik przecięcia prostej z osią Y wraz z przedziałem ufności

$$b \pm t(95\%,2)s_b: 133.1 \pm 655.1$$

Błąd standardowy współczynnika nachylenia (niepewność standardowa współczynnika nachylenia)

$$s_a: 3.03$$

Błąd standardowy współczynnika przecięcia (niepewność standardowa współczynnika przecięcia)

$$s_b: 152.3$$

Resztowe odchylenie standardowe

$$s_{y/x}: 253.9$$

Błąd standardowy metody

$$s_m: 0.07964$$

Współczynnik zmienności

$$v_m: 0.287\%$$

Współczynnik determinacji (współczynnik korelacji)

$$r^2: 1 \quad (r: 1)$$

Współczynnik korelacji współczynników b i a

$$r_{ba}: -0.5522$$

Krzywa kalibracyjna jest liniowa w całym zakresie o czym informuje nas współczynnik determinacji  $r^2=1$ . Metoda charakteryzuje się niewielką zmiennością, współczynnik zmienności metody wynosi 0,29%, natomiast czułość metody związana z współczynnikiem nachylenia prostej wynosi  $3188[1/(\text{mg/L})]$  co oznacza, że zmiana zliczeń o 3188 powoduje zmianę stężenia krzemu o 1 mg/L.

## Współczynniki istotności statystycznej

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$$t_{\text{kryt}}(95\%,2): 4.303$$

Współczynnik istotności a

$$t_a: 1052 \quad (a \neq 0)$$

Współczynnik istotności b

$t_b$ : 0.8742 (**b = 0**)

Współczynnik istotności r

$t_r$ : nieokreślony

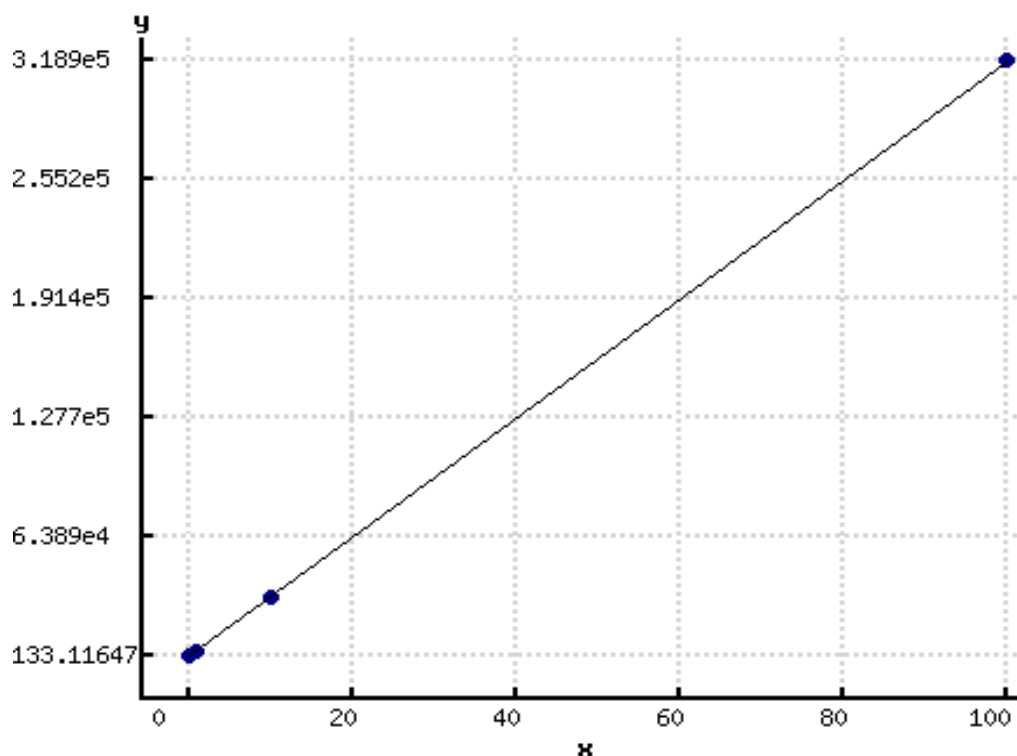
Ponieważ  $t_a > t_{krytyczne}$  współczynnik nachylenia jest istotny, należy obliczyć współczynnik przesunięcia a metoda charakteryzuje się dobrą czułością.

Ponieważ prawdziwa jest nierówność  $t_b < t_{krytyczne}$  współczynnik przesunięcia równy jest zero a krzywa wzorcowa przechodzi przez początek układu współrzędnych.

W tabeli nr 15 zestawiono przewidywane wartości stężenia krzemu (zmienna X) wyznaczone z krzywej regresji, na rysunku nr 20 przedstawiono wykres zależności zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 15** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 288, 158 nm dla pozycji aksjalnej przy 3-y punktowej kalibracji

nr	$y_{\text{sr}}$	$x_0$ [mg/l]	$u(x_0)$
1	186.5	0.01674	0.0663
2	3528	1.065	0.06591
3	31720	9.91	0.06315
4	318900	100	0.09175



**Rysunek nr 20** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 288,158 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

Wartości granic wykrywalności i oznaczalności:

Granica wykrywalności

$x_{GW}$ : 0,143mg/L

Granica oznaczalności

$x_{GO}$ : 0,29mg/L

Dla stosowanej masy próbki 0,25 g i objętości kolby 250 mL granica oznaczalności krzemu wynosi 0,029% co nie przekracza założonego na wstępie początku zakresu pomiarowego metody – 0,1% krzemu. Wynika z tego, że usunięcie z krzywej wzorcowej roztworów wzorcowych o stężeniach 30 mg/L oraz 60 mg/L wpłynęło korzystnie na wartość granicy oznaczalności i przy takich warunkach linia ta może być wykorzystywana do dalszych oznaczeń.

W tabeli nr 16 zestawiono otrzymane granice oznaczalności dla pozycji aksjalnej.

**Tabela nr 16** Granice oznaczalności dla pozycji aksjalnej w zależności od ilości wzorców zastosowanych do kalibracji

Linia analityczna [nm]	Ilość wzorców użytych do kalibracji	Granica oznaczalności [%]	Spełnienie kryterium
212,412	5	0,122	X
251,611		0,277	X
288,158		0,062	V
212,412	3	0,012	V
251,611		0,091	V
288,158		0,029	V

Parametrem charakteryzującym precyzję metody instrumentalnej (krzywej kalibracyjnej) jest współczynnik zmienności metody  $V_m$  [104,105]:

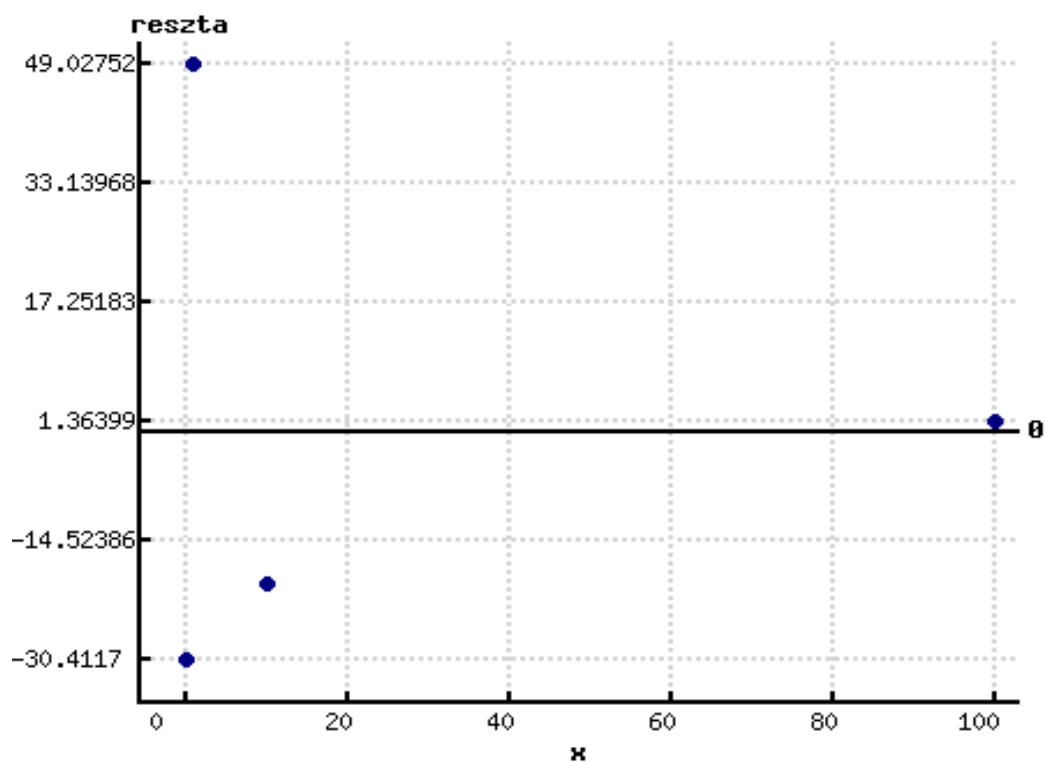
$$V_m = \frac{s_m}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (50)$$

$$s_m = \frac{s_y}{a} \quad (51)$$

Współczynnik ten w zależności od linii analitycznej waha się w granicach 0,12% - 0,92%. W przypadku, gdy  $V_m \leq 3\%$  metoda (krzywa kalibracyjna) charakteryzuje się dobrą precyzją.

Wykonano analizę reszt dla trzech krzywych kalibracyjnych. Wykonano ją w celu oceny dopasowania krzywej kalibracyjnej – w przypadku, gdy występuje równomierny rozrzut reszt wokół 0 dopasowanie jest dobre.

Na rysunku nr 21 przedstawiono rozkład reszt, tabela nr 17 prezentuje dane liczbowe związane z analizą reszt.

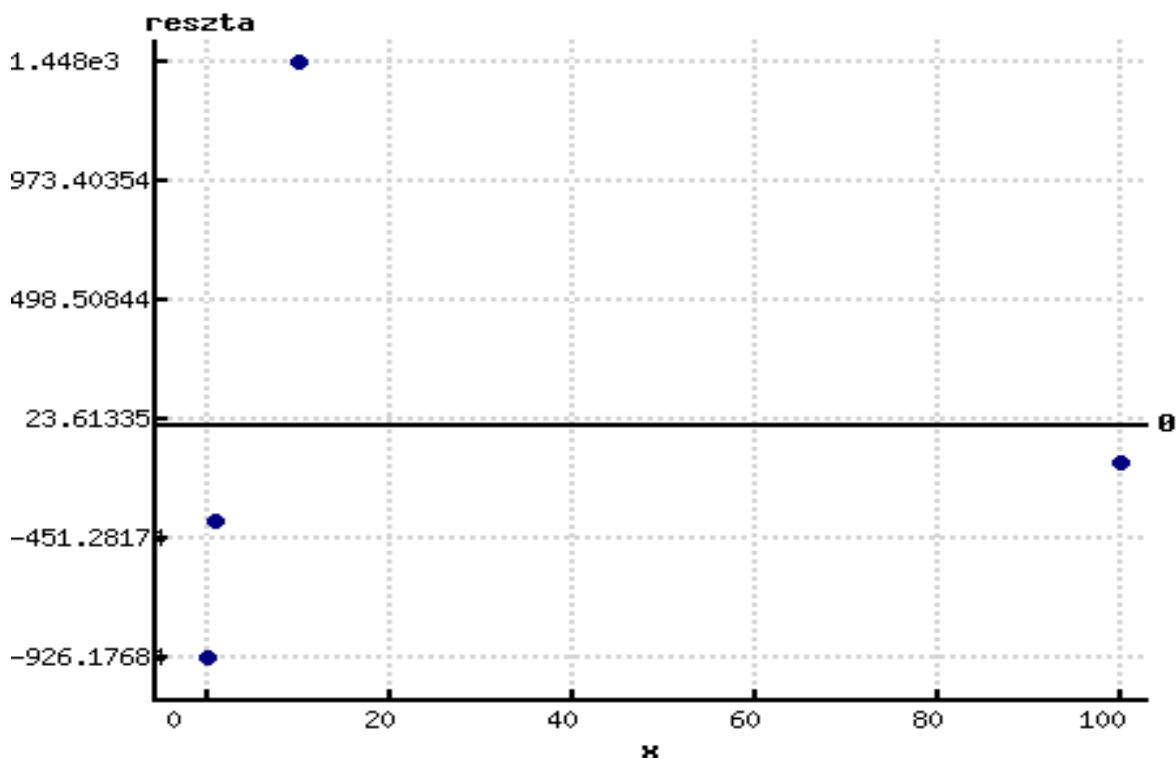


**Rysunek nr 21** Analiza reszt dla linii 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

**Tabela nr 17** Dane liczbowe (reszty) dla linii analitycznej 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

nr	reszta	x [mg/l]
1	-30.4117	0
2	49.027521	1
3	-20.139496	10
4	1.5236743	100

Na rysunku nr 22 przedstawiono rozkład reszt, tabela nr 18 prezentuje dane liczbowe związane z analizą reszt.



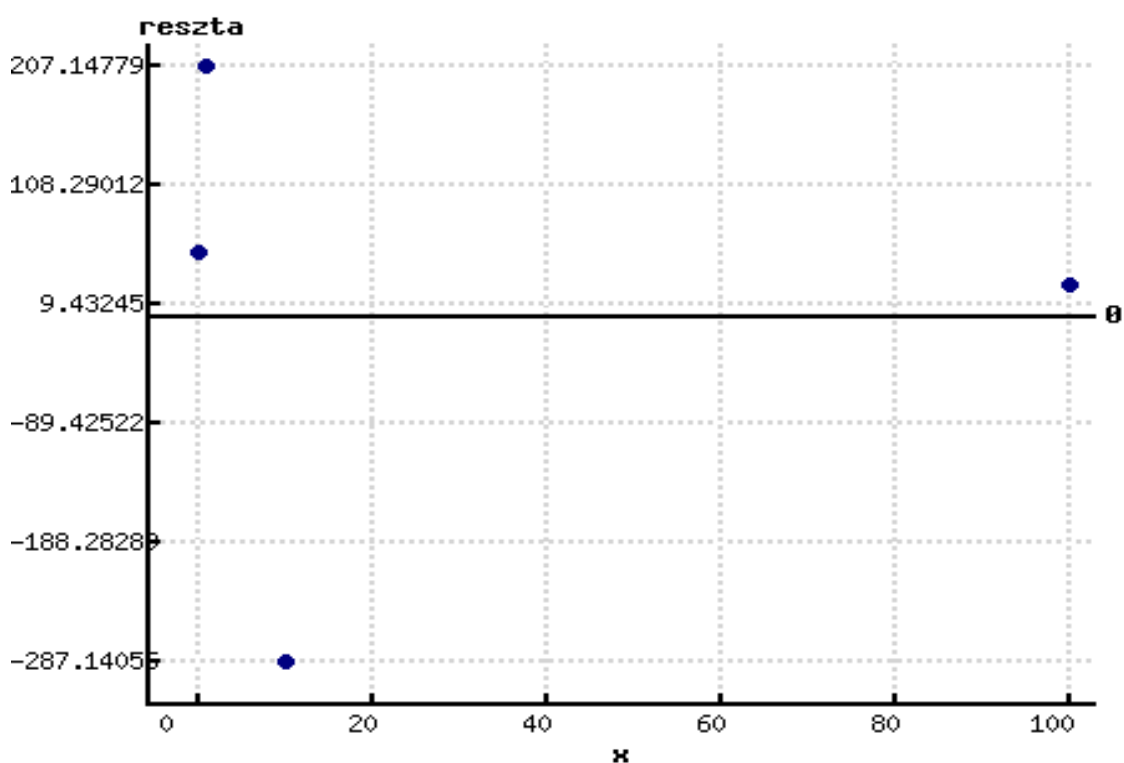
**Rysunek nr 22** Analiza reszt dla linii 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

**Tabela nr 18** Dane liczbowe (reszty) dla linii analitycznej 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

nr	reszta	x [mg/l]
1	-926.17684	0
2	-381.10296	1
3	1448.2986	10
4	-141.01883	100

Na rysunku nr 23 przedstawiono rozkład reszt, tabela nr 19 prezentuje dane liczbowe związane z analizą reszt.





**Rysunek nr 23** Analiza reszt dla linii 288, 158 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

**Tabela nr 19** Dane liczbowe (reszty) dla linii analitycznej 288, 158 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

nr	reszta	x [mg/l]
1	53.350198	0
2	207.14779	1
3	-287.14056	10
4	26.642579	100

Pomimo nierównomiernego rozrzutu reszt wokół 0 można przyjąć, że dopasowanie jest dobre, ponieważ dwie reszty znajdują się blisko 0.

## 5.7 Kalibracja spektrometru w pozycji radialnej

Spektrometr ICP-OES wykorzystany do badań umożliwia przeprowadzenie pomiarów w układzie bocznym (radialnie) i osiowym (aksjalnie). Dane literaturowe wskazują, że pomiary w układzie radialnym przeprowadza się analizując główne składniki, natomiast zanieczyszczenia będące w śladowych stężeniach należy analizować w układzie aksjalnym. Należy pamiętać, że pomiary w układzie bocznym charakteryzują się gorszą czułością, lecz lepszą precyzją pomiarów. W celu sprawdzenia różnic w czułości i precyzji wykonano również kalibrację spektrometrów w układzie radialnym z jednoczesnym wyznaczeniem granicy oznaczalności metody (stosowano 3-punktową kalibrację ze względu na wcześniej poczynione wnioski).

Poniżej przedstawiono obliczenia dla linii 212,412 nm z zastosowaniem roztworów wzorcowych o stężeniach 0 mg/L; 1 mg/L; 10 mg/L oraz 100 mg/L

W tabeli nr 20 zestawiono zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 20** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 212,412 nm dla pozycji radialnej przy 3-y punktowej kalibracji

nr	y	$y_{\text{sr}}$	$u(y)$	x [mg/l]
1	2.008	1.993	0.1013	0
	2.16			
	1.81			
2	207.6	206.8	0.4256	1
	206.2			
	206.5			
3	1959	1958	0.6667	10
	1959			
	1957			
4	19560	19620	30.55	100
	19640			
	19660			

### Współczynniki regresji

Współczynnik nachylenia prostej wraz z przedziałem ufności

$$a \pm t(95\%,2)s_a: 196.2 \pm 0.3607$$

Współczynnik przecięcia prostej z osią Y wraz z przedziałem ufności

$$b \pm t(95\%,2)s_b: 3.302 \pm 18.13$$

Błąd standardowy współczynnika nachylenia (niepewność standardowa współczynnika nachylenia)

$$s_a: 0.08384$$

Błąd standardowy współczynnika przecięcia (niepewność standardowa współczynnika przecięcia)

$$s_b: 4.213$$

Resztowe odchylenie standardowe

$$s_{y/x}: 7.025$$

Błąd standardowy metody

$$s_m: 0.03581$$

Współczynnik zmienności

$$v_m: 0.129\%$$

Współczynnik determinacji (współczynnik korelacji)

$$r^2: 1 \quad (r: 1)$$

Współczynnik korelacji współczynników b i a

$$r_{ba}: -0.5522$$

Krzywa kalibracyjna jest liniowa w całym zakresie o czym informuje nas współczynnik determinacji  $r^2=1$ . Metoda charakteryzuje się niewielką zmiennością, współczynnik zmienności metody wynosi 0,13%, natomiast czułość metody związana z współczynnikiem nachylenia prostej wynosi  $196[1/(\text{mg/L})]$  co oznacza, że zmiana zliczeń o 196 powoduje zmianę stężenia krzemu o 1mg/L.

### Współczynniki istotności statystycznej

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$$t_{\text{kryt}}(95\%,2): 4.303$$

Współczynnik istotności a

$$t_a: 2340 \quad (a \neq 0)$$

Współczynnik istotności b

$t_b$ : 0.7837 (**b = 0**)

Współczynnik istotności r

$t_r$ : nieokreślony

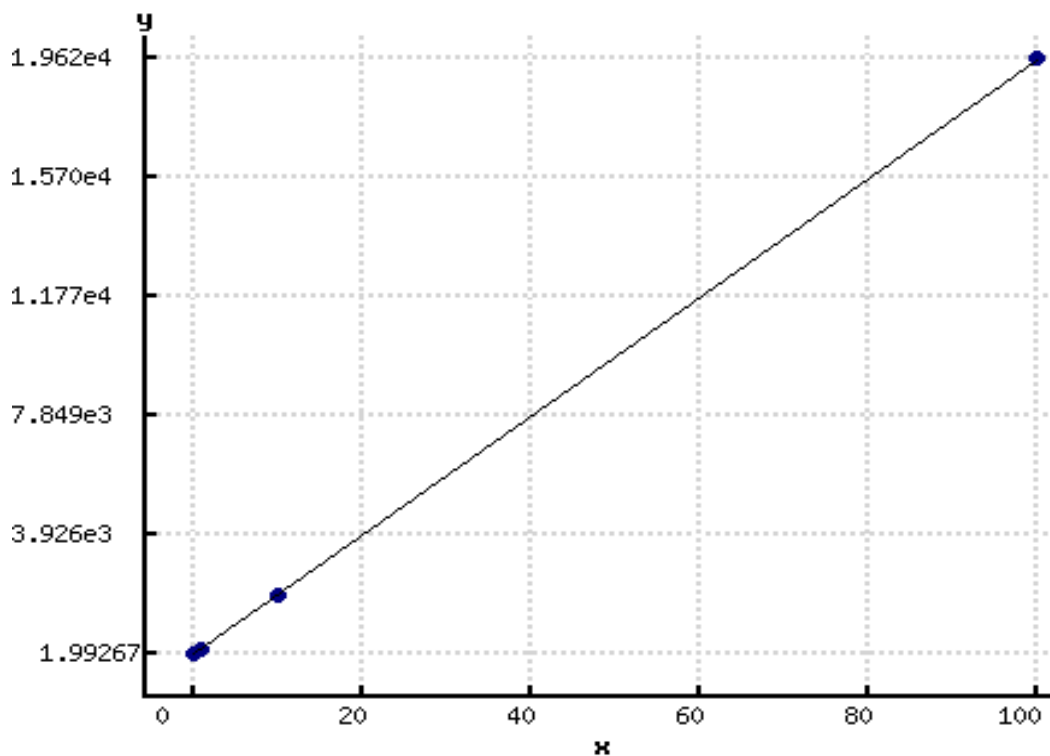
Ponieważ  $t_a > t_{krytyczne}$  współczynnik nachylenia jest istotny, należy obliczyć współczynnik przesunięcia a metoda charakteryzuje się dobrą czułością.

Ponieważ prawdziwa jest nierówność  $t_b < t_{krytyczne}$  współczynnik przesunięcia równy jest zero a krzywa wzorcowa przechodzi przez początek układu współrzędnych.

W tabeli nr 21 zestawiono przewidywane wartości stężenia krzemu (zmienna X) wyznaczone z krzywej regresji, na rysunku nr 24 przedstawiono wykres zależności zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 21** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 212,412 nm dla pozycji radialnej przy 3-y punktowej kalibracji

nr	$y_{\text{sr}}$	$x_0$ [mg/l]	$u(x_0)$
1	1.993	-0.006673	0.02981
2	206.8	1.037	0.02964
3	1958	9.966	0.02839
4	19620	100	0.04125



**Rysunek nr 24** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 212,412 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

Następnie obliczono granicę wykrywalności i oznaczalności:

Granica wykrywalności

$$x_{GW}: 0,064\text{mg/L}$$

Granica oznaczalności

$$x_{GO}: 0,13\text{mg/L}$$

Dla stosowanej masy próbki 0,25 g i objętości kolby 250 mL granica oznaczalności krzemu wynosi 0,013% co nie przekracza założonego na wstępie początku zakresu pomiarowego metody – 0,1% krzemu. Spełniony został warunek, linia może być wykorzystywana do dalszych oznaczeń.

Poniżej przedstawiono obliczenia dla linii 251,611 nm z zastosowaniem roztworów wzorcowych o stężeniach 0 mg/L; 1 mg/L; 10 mg/L oraz 100 mg/L. W tabeli nr 22 zestawiono zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 22** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 251,611 nm dla pozycji radialnej przy 3-y punktowej kalibracji

nr	y	y <sub>sr</sub>	u(y)	x [mg/l]
1	3.654	5.692	1.12	0
	5.904			
	7.518			
2	615.2	621	2.924	1
	623.6			
	624.3			
3	5884	5870	17.82	10
	5835			
	5892			
4	57750	58340	307.5	100
	58780			
	58500			

### Współczynniki regresji

Współczynnik nachylenia prostej wraz z przedziałem ufności

$$a \pm t(95\%,2)s_a: 583.2 \pm 0.9658$$

Współczynnik przecięcia prostej z osią Y wraz z przedziałem ufności

$$b \pm t(95\%,2)s_b: 26.95 \pm 48.53$$

Błąd standardowy współczynnik nachylenia (niepewność standardowa współczynnika nachylenia)

$$s_a: 0.2245$$

Błąd standardowy współczynnika przecięcia (niepewność standardowa współczynnika przecięcia)

$$s_b: 11.28$$

Resztowe odchylenie standardowe

$$s_{y/x}: 18.81$$

Błąd standardowy metody

$$s_m: 0.03225$$

Współczynnik zmienności

$v_m$ : 0.1162%

Współczynnik determinacji (współczynnik korelacji)

$r^2$ : 1 ( $r$ : 1)

Współczynnik korelacji współczynników b i a

$r_{ba}$ : -0.5522

Krzywa kalibracyjna jest liniowa w całym zakresie o czym informuje nas współczynnik determinacji  $r^2=1$ . Metoda charakteryzuje się niewielką zmiennością, współczynnik zmienności metody wynosi 0,12%, natomiast czułość metody związana z współczynnikiem nachylenia prostej wynosi  $583[1/(mg/L)]$  co oznacza, że zmiana zliczeń o 583 powoduje zmianę stężenia krzemu o 1mg/L.

### Współczynniki istotności statystycznej

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$t_{kryt}(95\%,2)$ : 4.303

Współczynnik istotności a

$t_a$ : 2598 ( $a \neq 0$ )

Współczynnik istotności b

$t_b$ : 2.389 ( $b = 0$ )

Współczynnik istotności r

$t_r$ : nieokreślony

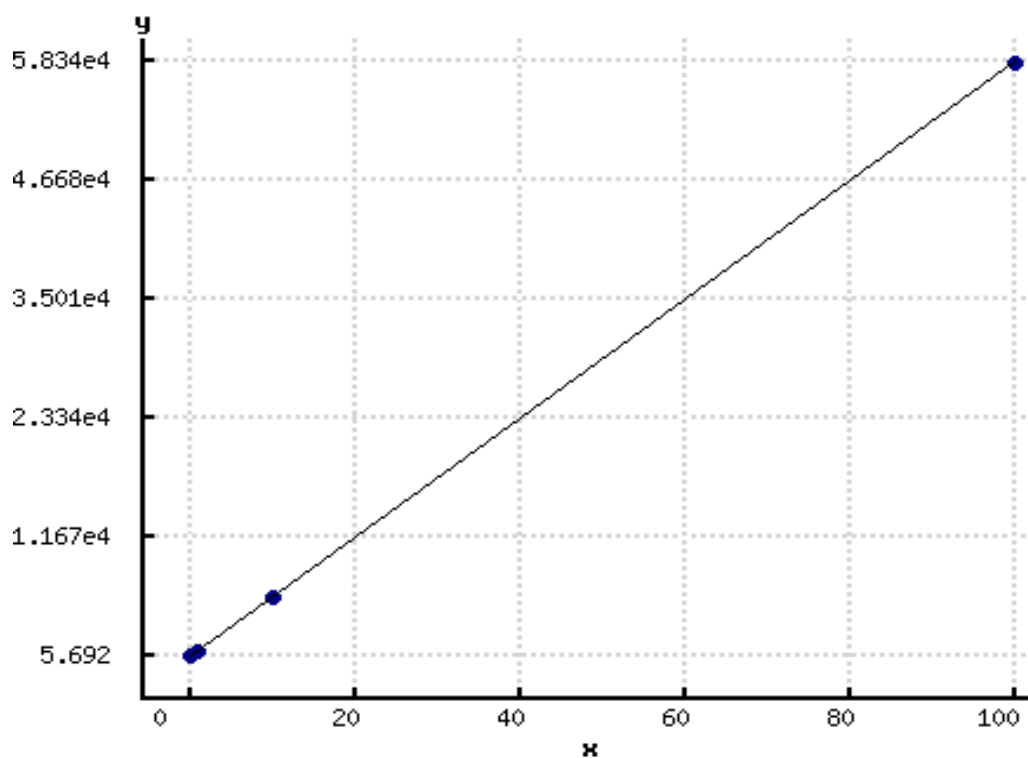
Ponieważ  $t_a > t_{krytyczne}$  współczynnik nachylenia jest istotny, należy obliczyć współczynnik przesunięcia a metoda charakteryzuje się dobrą czułością.

Ponieważ prawdziwa jest nierówność  $t_b < t_{krytyczne}$  współczynnik przesunięcia równy jest zero a krzywa wzorcowa przechodzi przez początek układu współrzędnych.

W tabeli nr 23 zestawiono przewidywane wartości stężenia krzemu (zmienna X) wyznaczone z krzywej regresji, na rysunku nr 25 przedstawiono wykres zależności zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 23** Przewidywane wartości zmiennej  $X$  wyznaczone z krzywej regresji dla linii 251,611 nm dla pozycji radialnej przy 3-y punktowej kalibracji

nr	$y_{\text{sr}}$	$x_0$	$u(x_0)$
1	5.692	-0.03645	0.02685
2	621	1.019	0.02669
3	5870	10.02	0.02556
4	58340	100	0.03715



**Rysunek nr 25** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 251,611 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji



Następnie obliczono granicę wykrywalności i oznaczalności:

Granica wykrywalności

$x_{GW}$ : 0,058mg/L

Granica oznaczalności

$x_{GO}$ : 0,12mg/L

Dla stosowanej masy próbki 0,25 g i objętości kolby 250 mL granica oznaczalności krzemu wynosi 0,012% co nie przekracza założonego na wstępie początku zakresu pomiarowego metody – 0,1% krzemu. Spełniony został warunek, linia może być wykorzystywana do dalszych oznaczeń.

Poniżej przedstawiono obliczenia dla linii 288,158 nm z zastosowaniem roztworów wzorcowych o stężeniach 0 mg/L; 1 mg/L; 10 mg/L oraz 100 mg/L. W tabeli nr 24 zestawiono zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 24** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 288,158 nm dla pozycji radialnej przy 3-y punktowej kalibracji

nr	y	$y_{sr}$	$u(y)$	x [mg/l]
1	10.98	12.17	0.9498	0
	11.49			
	14.05			
2	405.1	404.2	0.8838	1
	405			
	402.4			
3	3751	3734	9.821	10
	3717			
	3735			
4	37200	37390	116.2	100
	37600			
	37360			

## Współczynniki regresji

Współczynnik nachylenia prostej wraz z przedziałem ufności

$$a \pm t(95\%,2)s_a: 373.7 \pm 0.8576$$

Współczynnik przecięcia prostej z osią Y wraz z przedziałem ufności

$$b \pm t(95\%,2)s_b: 13.77 \pm 43.1$$

Błąd standardowy współczynnika nachylenia (niepewność standardowa współczynnika nachylenia)

$$s_a: 0.1993$$

Błąd standardowy współczynnika przecięcia (niepewność standardowa współczynnika przecięcia)

$$s_b: 10.02$$

Resztowe odchylenie standardowe

$$s_{y/x}: 16.7$$

Błąd standardowy metody

$$s_m: 0.04469$$

Współczynnik zmienności

$$v_m: 0.161\%$$

Współczynnik determinacji (współczynnik korelacji)

$$r^2: 1 \quad (r: 1)$$

Współczynnik korelacji współczynników b i a

$$r_{ba}: -0.5522$$

Krzywa kalibracyjna jest liniowa w całym zakresie o czym informuje nas współczynnik determinacji  $r^2=1$ . Metoda charakteryzuje się niewielką zmiennością, współczynnik zmienności metody wynosi 0,16%, natomiast czułość metody związana z współczynnikiem nachylenia prostej wynosi  $374[1/(\text{mg/L})]$  co oznacza, że zmiana zliczeń o 374 powoduje zmianę stężenia krzemu o 1mg/L.

## Współczynniki istotności statystycznej

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$$t_{\text{kryt}}(95\%,2): 4.303$$

Współczynnik istotności a

$$t_a: 1875 \quad (a \neq 0)$$

Współczynnik istotności b

$t_b$ : 1.375 ( $b = 0$ )

Współczynnik istotności  $r$

$t_r$ : nieokreślony

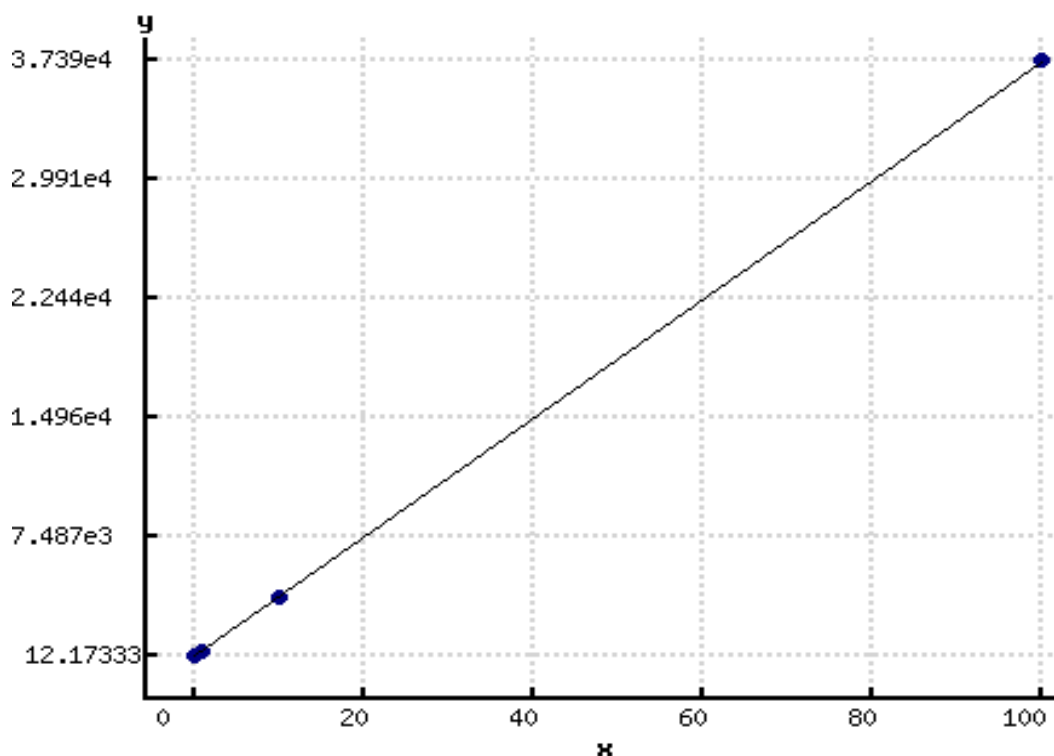
Ponieważ  $t_a > t_{krytyczne}$  współczynnik nachylenia jest istotny, należy obliczyć współczynnik przesunięcia a metoda charakteryzuje się dobrą czułością.

Ponieważ prawdziwa jest nierówność  $t_b < t_{krytyczne}$  współczynnik przesunięcia równy jest zero a krzywa wzorcowa przechodzi przez początek układu współrzędnych.

W tabeli nr 25 zestawiono przewidywane wartości stężenia krzemu (zmienna  $X$ ) wyznaczone z krzywej regresji, na rysunku nr 26 przedstawiono wykres zależności zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 25** Przewidywane wartości zmiennej  $X$  wyznaczone z krzywej regresji dla linii 288,158 nm dla pozycji radialnej przy 3-y punktowej kalibracji

nr	$y_{\text{sr}}$	$x_0$	$u(x_0)$
1	12.17	-0.004272	0.0372
2	404.2	1.045	0.03699
3	3734	9.956	0.03543
4	37390	100	0.05148



**Rysunek nr 26** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 288,158 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

Następnie obliczono granicę wykrywalności i oznaczalności:

Granica wykrywalności

$x_{GW}$ : 0,080mg/L

Granica oznaczalności

$x_{GO}$ : 0,16mg/L

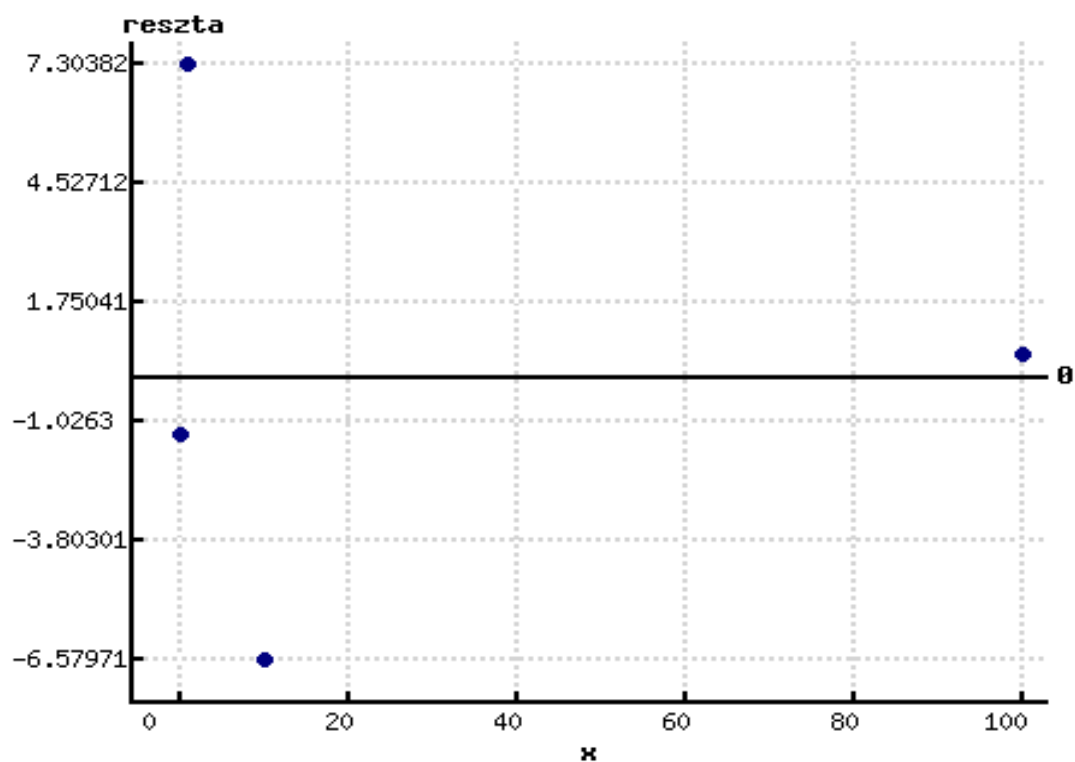
Dla stosowanej masy próbki 0,25 g i objętości kolby 250 mL granica oznaczalności krzemu wynosi 0,016% co nie przekracza założonego na wstępie początku zakresu pomiarowego metody – 0,1% krzemu. Spełniony został warunek, linia może być wykorzystywana do dalszych oznaczeń.

W tabeli nr 26 zestawiono otrzymane granice oznaczalności dla pozycji radialnej.

**Tabela nr 26** Granice oznaczalności dla pozycji radialnej

Linia analityczna [nm]	Ilość wzorców użytych do kalibracji	Granica oznaczalności [%]	Spełnienie kryterium
212,412	3	0,013	✓
251,611		0,012	✓
288,158		0,016	✓

Wykonano analizę reszt dla trzech krzywych kalibracyjnych. Na rysunku nr 27 przedstawiono rozkład reszt, tabela nr 27 prezentuje dane liczbowe związane z analizą reszt.

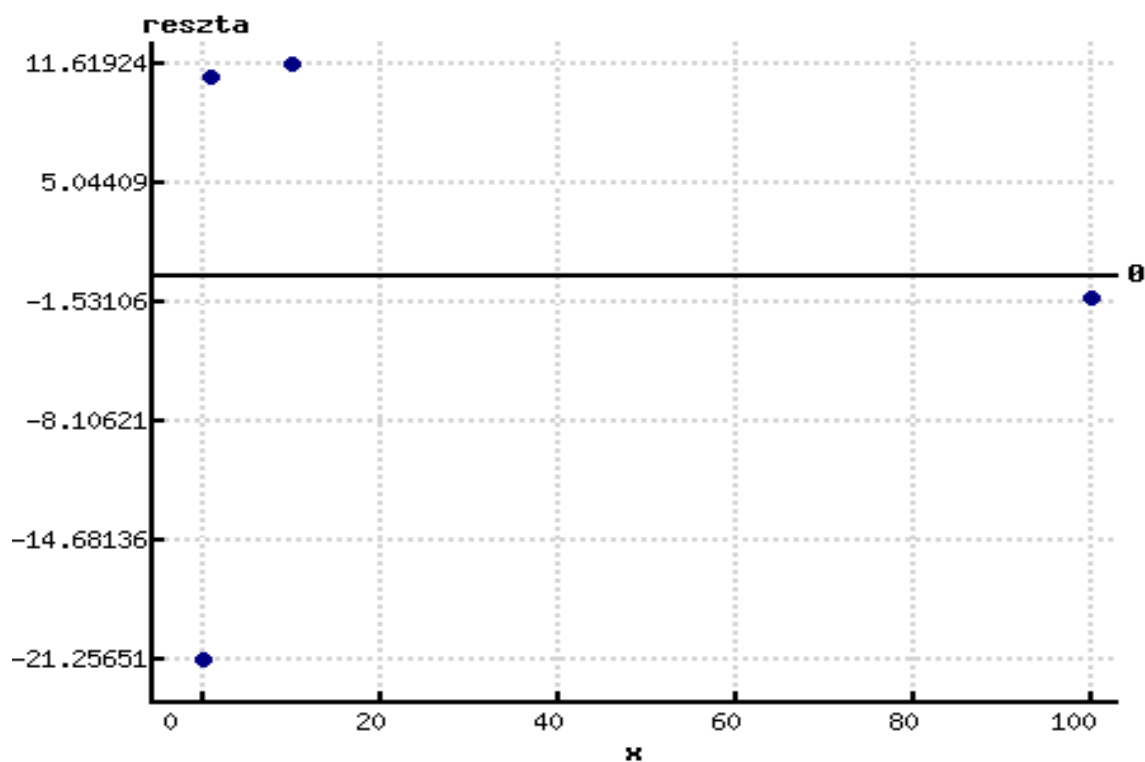


**Rysunek nr 27** Analiza reszt dla linii 212,412 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

**Tabela nr 27** Dane liczbowe (reszty) dla linii analitycznej 212,412 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

nr	reszta	x [mg/l]
1	-1.3090435	0
2	7.303823	1
3	-6.5797125	10
4	0.58493302	100

Na rysunku nr 28 przedstawiono rozkład reszt, tabela nr 28 prezentuje dane liczbowe związane z analizą reszt.

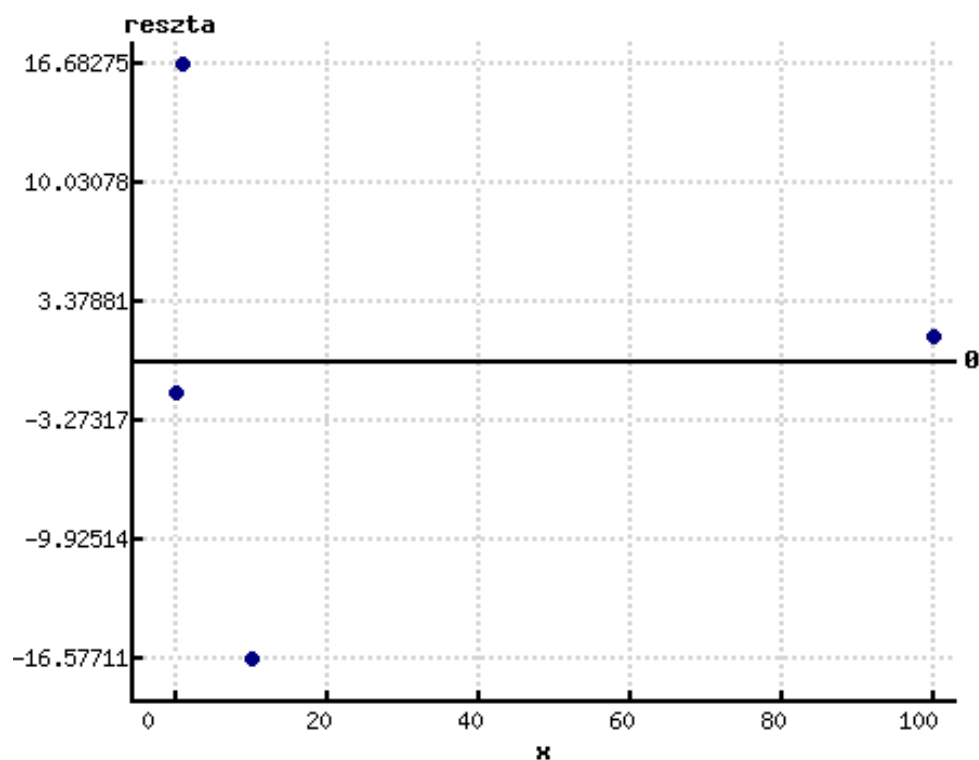


**Rysunek nr 28** Analiza reszt dla linii 251,611 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

**Tabela nr 28** Dane liczbowe (reszty) dla linii analitycznej 251,611 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

nr	reszta	x [mg/l]
1	-21.256506	0
2	10.908269	1
3	11.619244	10
4	-1.2710071	100

Na rysunku nr 29 przedstawiono rozkład reszt, tabela nr 29 prezentuje dane liczbowe związane z analizą reszt.



**Rysunek nr 29** Analiza reszt dla linii 288,158 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

**Tabela nr 29** Dane liczbowe (reszty) dla linii analitycznej 251,611 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

nr	reszta	x [mg/l]
1	-1.5965217	0
2	16.682752	1
3	-16.577115	10
4	1.4908839	100

Analiza reszt dla pozycji radialnej wykazała, że dopasowanie krzywej kalibracyjnej jest dobre, reszty rozkładają się równomiernie wokół 0.

Przedstawione obliczenia związane z krzywą kalibracyjną spełniają podstawowy warunek walidacyjny metody – pozwalają na pomiar krzemu w zakresie 0,1% - 10%. Do dalszych pomiarów przyjęto, że pomiary będą wykonywane w pozycji radialnej dla trzech linii analitycznych 212,412 nm, 251,611 nm oraz 288,158 nm, które będą kalibrowane z zastosowaniem następujących stężeń roztworów wzorcowych: 0 mg/L; 1 mg/L; 10 mg/L oraz 100 mg/L.

## **5.8 Porównanie wybranych parametrów w układzie aksjalnym i radialnym**

Kolejny etap badań obejmował porównanie wartości współczynników zmienności, granic oznaczalności oraz czułości otrzymanych w układzie radialnym i aksjalnym dla każdej z linii analitycznych dla 3 punktowej kalibracji.

W tabelach 30, 31 oraz 32 przedstawiono współczynniki zmienności, czułość metody oraz granice oznaczalności.



**Tabela nr 30** Współczynniki zmienności metody ICP-OES w zależności od linii analitycznej oraz pozycji pomiarowej

Linia analityczna [nm]	Współczynniki zmienności [%]	
	Pozycja aksjalna	Pozycja radialna
212,412	0,12	0,13
251,611	0,92	0,12
288,158	0,29	0,16

**Tabela nr 31** Czulość metody ICP-OES w zależności od linii analitycznej oraz pozycji pomiarowej

Linia analityczna [nm]	Czulość [1/(mg/L)]	
	Pozycja aksjalna	Pozycja radialna
212,412	1285	196
251,611	4915	583
288,158	3188	374

**Tabela nr 32** Granica oznaczalności metody ICP-OES w zależności od linii analitycznej oraz pozycji pomiarowej

Linia analityczna [nm]	Granica oznaczalności [%]	
	Pozycja aksjalna	Pozycja radialna
212,412	0,012	0,013
251,611	0,091	0,012
288,158	0,029	0,016

Z przedstawionych danych można wyciągnąć następujące wnioski:

- dla pomiarów w pozycji aksjalnej wraz ze wzrostem czulości metody pogarsza się precyzja metody (większy współczynnik zmienności)
- dla pomiarów w pozycji aksjalnej wraz ze wzrostem czulości metody rośnie granica oznaczalności metody
- czulość metody dla pozycji aksjalnej jest ok 10-krotnie większa niż dla pozycji radialnej dla każdej linii analitycznej
- precyzja metody dla pozycji radialnej i aksjalnej jest porównywalna z wyjątkiem linii 251,611 nm
- wyznaczone granice oznaczalności dla pozycji radialnej i aksjalnej spełniają podstawowy warunek walidacyjny (są mniejsze niż 0,1%).

## 5.9 Dobór mieszaniny reakcyjnej

Zgodnie z tabelą nr 2 przeprowadzono badania poprawności metody stosując certyfikowane materiały odniesienia. Analizę CRM-ów wykonano czterokrotnie w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej (dwa spektrometry ICP-OES, różne dni pomiaru, wynik pomiaru jako średnia z trzech linii analitycznych). Dla próbek o zawartości Si>10% zastosowano sposób postępowania związany ze zmniejszeniem naważki. W tabelach 33-42 przedstawiono wyniki analiz w zależności od zastosowanej mieszaniny reakcyjnej.

**Tabela nr 33** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 1

Wzorzec nr	1	2	3	4	5	6
Wartość średnia [%]	0,099	0,26	0,35	2,57	9,47	39,54
Wartość przypisana [%]	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
Odzysk	81,1	89,6	113,6	100,2	101,8	102,0

**Tabela nr 34** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 2

Wzorzec nr	1	2	3	4	5	6
Wartość średnia [%]	0,11	0,293	0,450	2,69	8,77	39,82
Wartość przypisana [%]	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
Odzysk	90,2	99,2	147,4	104,9	94,2	102,7

**Tabela nr 35** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 3

Wzorzec nr	1	2	3	4	5	6
Wartość średnia [%]	0,141	0,307	0,423	2,83	9,63	40,89
Wartość przypisana [%]	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
Odzysk	115,6	104,1	138,7	110,5	103,5	105,5

**Tabela nr 36 Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 4**

Wzorzec nr	1	2	3	4	5	6
Wartość średnia [%]	0,129	0,30	0,39	2,65	9,44	40,24
Wartość przypisana [%]	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
Odzysk	105,7	100,8	126,2	103,5	101,5	103,8

**Tabela nr 37 Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 5**

Wzorzec nr	1	2	3	4	5	6
Wartość średnia [%]	0,14	0,32	0,40	2,61	9,57	39,24
Wartość przypisana [%]	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
Odzysk	114,8	109,5	129,7	101,8	102,8	101,2

**Tabela nr 38 Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 6**

Wzorzec nr	1	2	3	4	5	6
Wartość średnia [%]	0,105	0,27	0,32	2,59	9,18	38,59
Wartość przypisana [%]	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
Odzysk	86,1	90,3	105,8	101,3	98,7	99,5

**Tabela nr 39 Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 7**

Wzorzec nr	1	2	3	4	5	6
Wartość średnia [%]	0,101	0,25	0,34	2,68	9,40	39,06
Wartość przypisana [%]	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
Odzysk	82,8	85,9	111,7	104,6	101,0	100,7

**Tabela nr 40 Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 8**

Wzorzec nr	1	2	3	4	5	6
Wartość średnia [%]	0,143	0,32	0,40	2,70	9,51	39,36

Wartość przypisana [%]	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
Odzysk	117,2	108,0	129,8	105,3	102,3	101,5

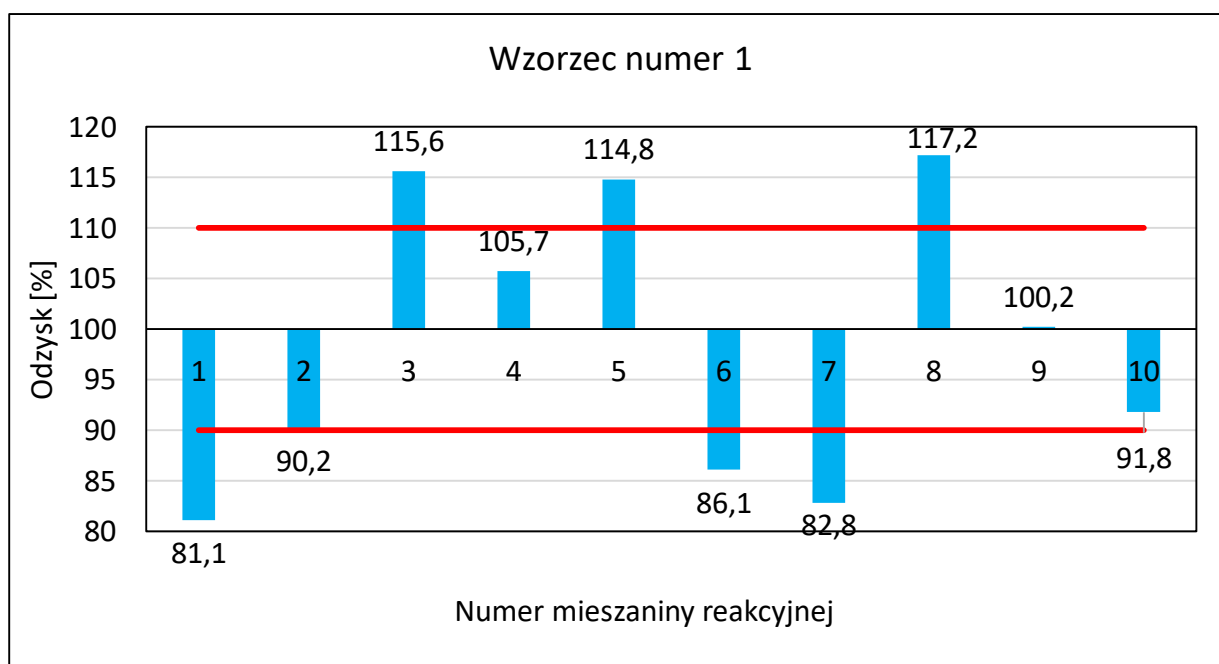
**Tabela nr 41** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 9

Wzorzec nr	1	2	3	4	5	6
Wartość średnia [%]	0,120	0,270	0,300	2,64	9,02	38,32
Wartość przypisana [%]	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
Odzysk	100,2	92,5	99,3	103,1	97,0	98,8

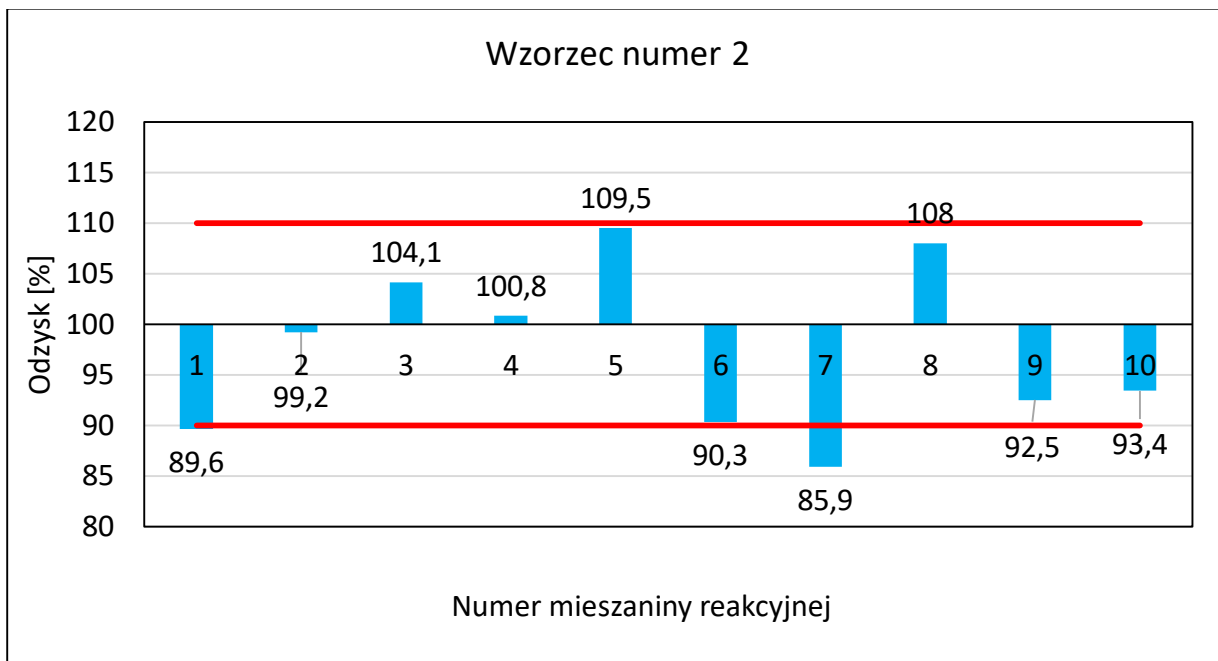
**Tabela nr 42** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 10

Wzorzec nr	1	2	3	4	5	6
Wartość średnia [%]	0,110	0,280	0,34	2,61	9,26	38,14
Wartość przypisana [%]	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
Odzysk	91,8	93,4	111,1	102,0	99,6	98,4

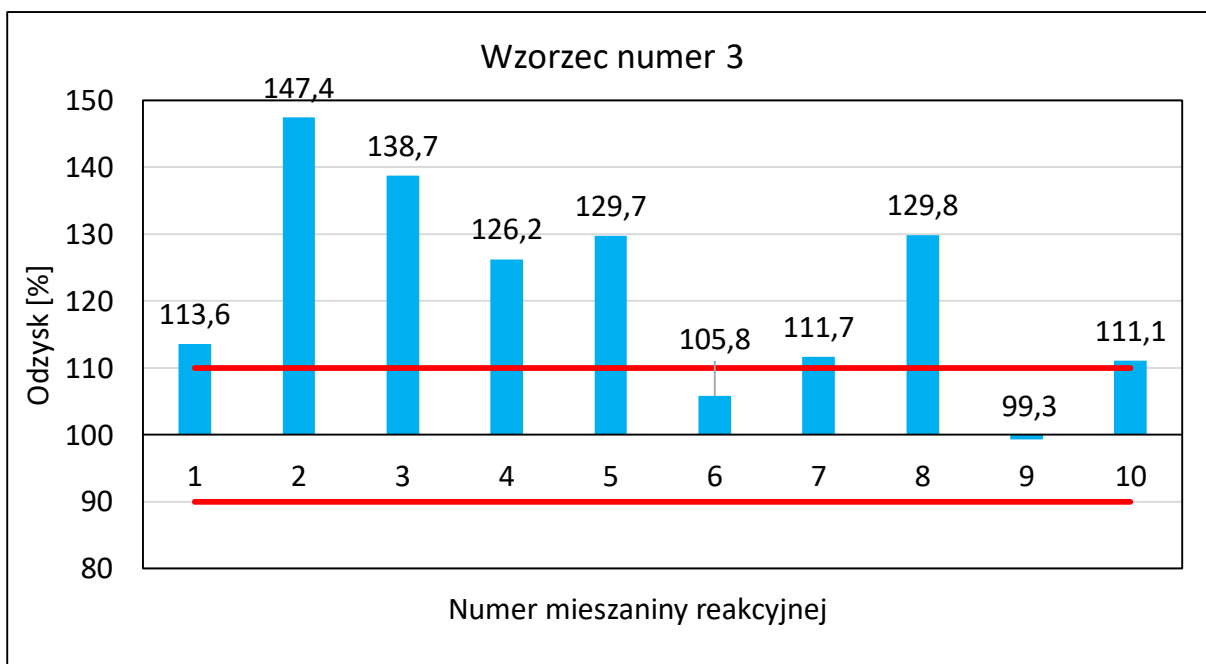
Na rysunkach 30-35 przedstawiono wykres odzysku w zależności od zastosowanej mieszaniny reakcyjnej.



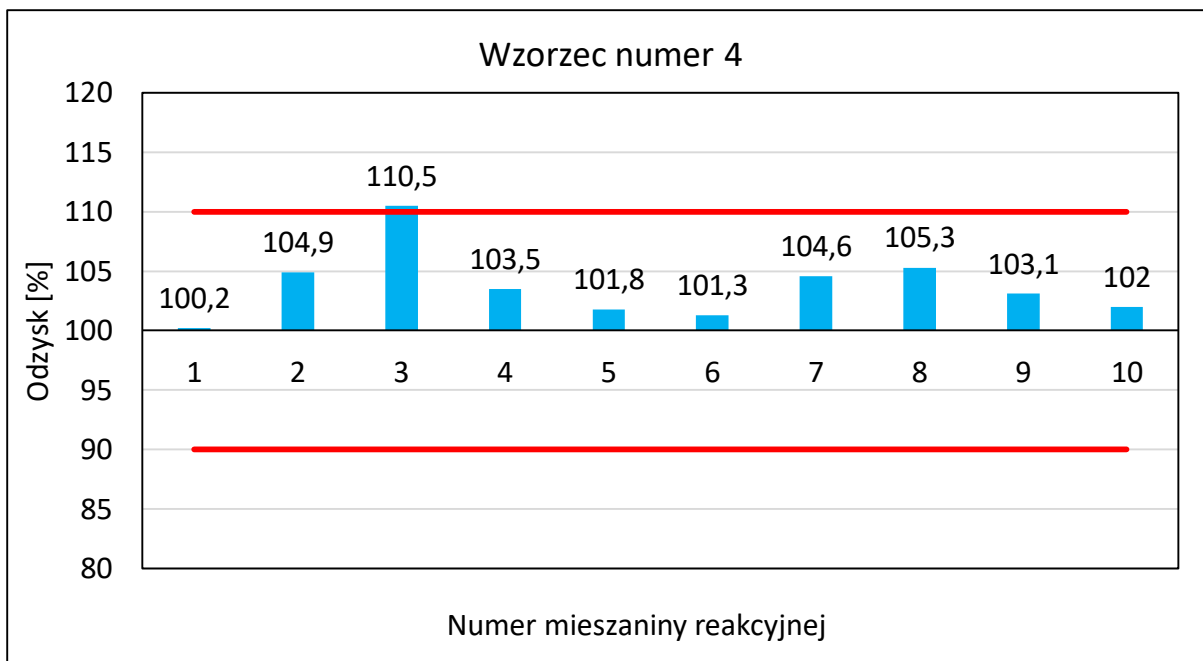
**Rysunek nr 30** Odzysk krzemu w zależności od zastosowanej mieszaniny reakcyjnej dla wzorca nr 1



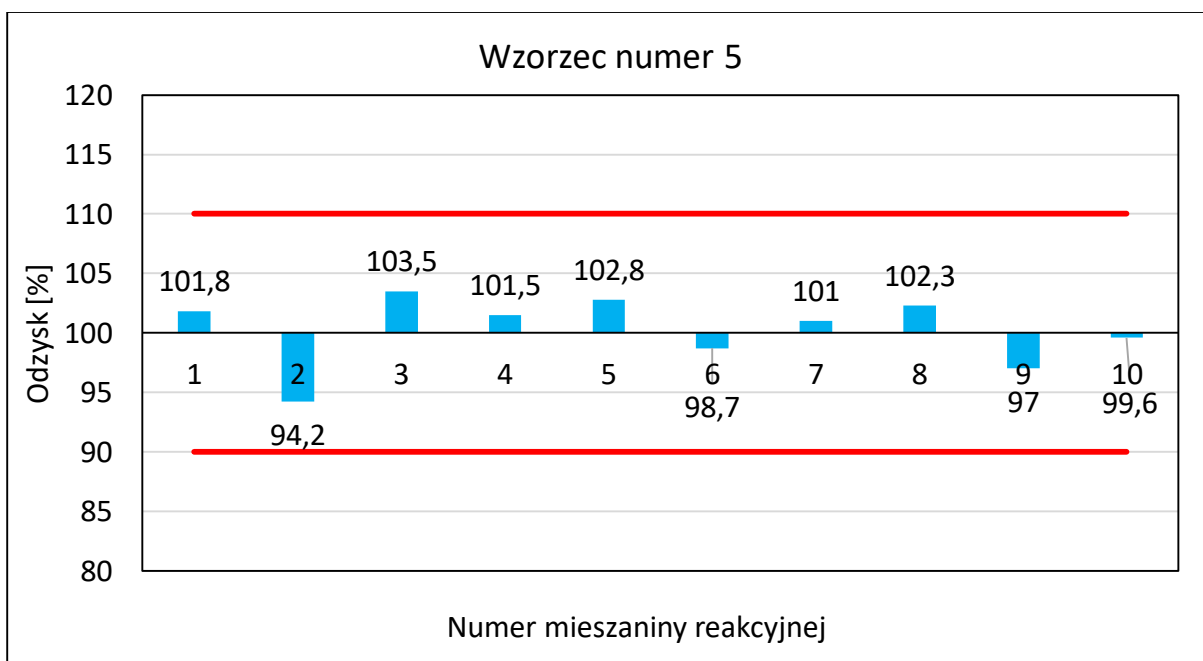
**Rysunek nr 31** Odzysk krzemu w zależności od zastosowanej mieszanki reakcyjnej dla wzorca nr 2



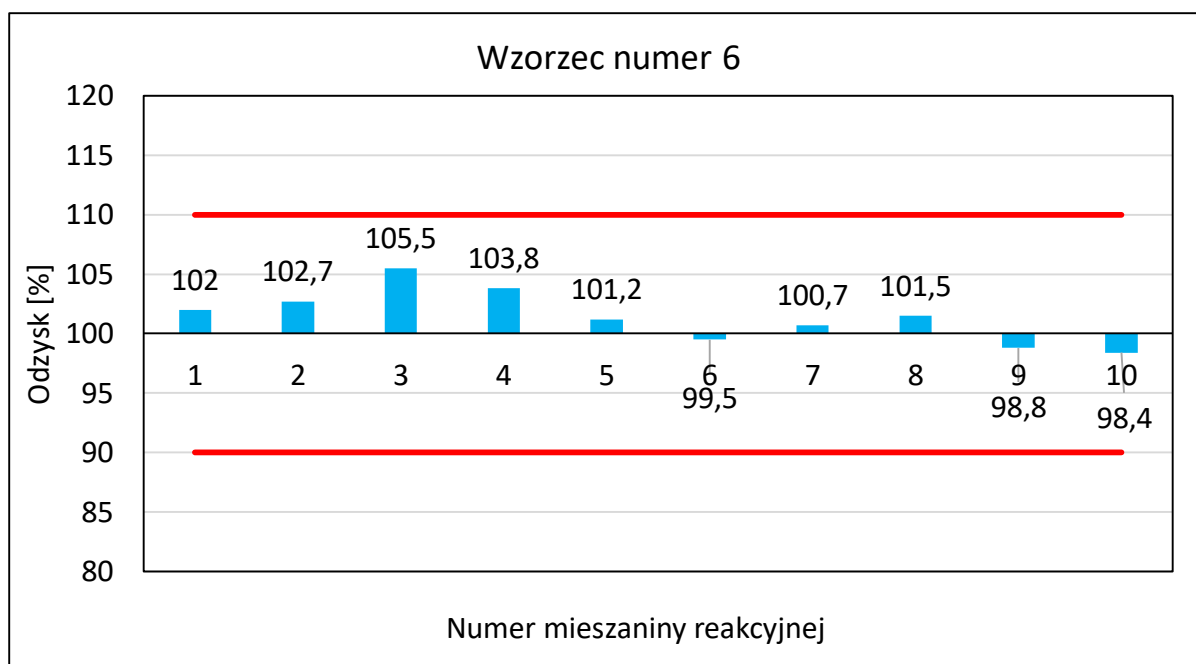
**Rysunek nr 32** Odzysk krzemu w zależności od zastosowanej mieszanki reakcyjnej dla wzorca nr 3



**Rysunek nr 33** Odzysk krzemu w zależności od zastosowanej mieszaniny reakcyjnej dla wzorca nr 4



**Rysunek nr 34** Odzysk krzemu w zależności od zastosowanej mieszaniny reakcyjnej dla wzorca nr 5



**Rysunek nr 35** Odzysk krzemu w zależności od zastosowanej mieszaniny reakcyjnej dla wzorca nr 6

W przypadku próbek o zawartości Si > 10% postanowiono sprawdzić dwa sposoby postępowania:

- 1) Zmniejszenie naważki z 0,25 g do 0,05 g; zwiększa się zakres pomiarowy do 50% Si
- 2) Rozcieńczenie próbki bez zmniejszenia naważki – 10 mL do polipropylenowej kolby miarowej o pojemności 50 mL; zwiększa się zakres pomiarowy do 50% Si.

Dla wzorca nr 6 (ruda cynku o zawartości krzemu 38,77% - producent China National Analysis Center for Iron and Steel, Beijing, Chiny) sprawdzono czy sposób postępowania związany z 5-krotnym rozcieńczeniem próbki ma istotne znaczenie dla miarodajności wyników. Tabela nr 43 zawiera wyniki analiz ww. wzorca.

**Tabela nr 43** Zestawienie wyników krzemu dla wzorca nr 6 rozcieńczonego 5-krotnie

Lp.	1	2	3	4	5	6	7	8
Zawartość krzemu [%]	36.5	34.27	35.78	32.88	32.52	37.58	37.21	34.58

Występowanie błędu grubego sprawdzono za pomocą testu Dixona:

### Wynik testu

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

**$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526**

Wartość eksperymentalna statystyki testu

**$Q_{\text{eksp}}$ : 0.0731**

Następnie dla wzorca wykonanego ze zmniejszeniem naważki do 0,05 g oraz bez zmiany naważki a rozcieńczonego 5-krotnie sprawdzono za pomocą testów F-Snedecora oraz t-Studenta jednorodność wariancji oraz czy wartości średnie nie różnią się od siebie istotnie:

### Wynik testu

Hipotezy testu

$H_0$ :  $\mu_1 = \mu_2$

**$H_a$ :  $\mu_1 \neq \mu_2$**

Wartość krytyczna statystyki testu

**$t_{\text{kryt}}(99.7\%, 14)$ : 3.583**

Wartość eksperymentalna statystyki testu

**$t_{\text{eksp}}$ : 4.086**

Poziom ufności testu

**P: 99.89%**

### Wzorzec nr 6 – naważka 0,05g

Wartość średnia (arytmetyczna)

**$x_{\text{sr}}$ : 38.02**

### Wzorzec nr 6 – naważka 0,25g; 5-krotne rozc.

Wartość średnia (arytmetyczna)

**$x_{\text{sr}}$ : 35.17**

### Wynik testu

Hipotezy testu

$H_0$ :  $\sigma_1 = \sigma_2$

### Wzorzec nr 6 – naważka 0,05g

Odchylenie standardowe

**$s(x)$ : 0.5169**



$$H_a: \sigma_1 \neq \sigma_2$$

Wartość krytyczna statystyki  
testu

$$F_{\text{kryt}}(99.7\%, 7, 7): 13.2$$

Wartość eksperymentalna  
statystyki testu

$$F_{\text{eksp}}: 13.65$$

Poziom ufności testu

$$P: 99.73\%$$

**Wzorzec nr 6 – naważka 0,25g; 5-krotne  
rozc.**

Odchylenie standardowe

$$s(x): 1.91$$

**Wynik testu (wzorzec nr 6 –  
naważka 0,05g)**

Hipotezy testu

$$H_0: \mu = \mu_0$$

$$H_a: \mu \neq \mu_0$$

Wartość odniesienia

$$\mu_0: 38.77$$

Niepewność standardowa  
wartości odniesienia

$$u(\mu_0): 0.05$$

Wartość krytyczna statystyki  
testu

$$t_{\text{kryt}}(99.7\%, 7): 4.442$$

Wartość eksperymentalna  
statystyki testu

$$t_{\text{eksp}}: 3.939$$

Poziom ufności testu

$$P: 99.44\%$$

**Wynik testu (wzorzec nr 6 –  
naważka 0,25g; 5-krotne  
rozcieńczenie)**

Hipotezy testu

$$H_0: \mu = \mu_0$$

**$H_a: \mu \neq \mu_0$**

Wartość odniesienia

**$\mu_0$ : 38.77**

Niepewność standardowa

wartości odniesienia

**$u(\mu_0)$ : 0.05**

Wartość krytyczna statystyki

testu

**$t_{kryt}(99.7\%, 7)$ : 4.442**

Wartość eksperymentalna

statystyki testu

**$t_{eksp}$ : 5.324**

Poziom ufności testu

**P: 99.89%**

Z przedstawionych danych wynika, że mieszaniną reakcyjną, dla której odzysk każdego certyfikowanego materiału odniesienia mieści się w granicach 90% - 110% (założone kryterium) jest mieszanina nr 9, tzn.: 3 mL kwasu chlorowodorowego, 1 mL kwasu azotowego oraz 1 mL kwasu fluorowodorowego przeniesiona do polipropylenowej kolby o pojemności 250 mL. Ilość kwasu fluorowodorowego w końcowych próbkach dobrano tak, aby uzyskać końcowe stężenie  $\approx 0,1\%$ . Takie stężenie zapobiega wytrącaniu się fluorków, a dodatek kwasu borowego w celu wyeliminowania nadmiaru HF nie jest konieczny [106,107]. Najbardziej problematycznym materiałem czułym na ilość i skład mieszaniny reakcyjnej okazał się siarczek ołowiu. Prawdopodobną przyczyną jest strącanie się ołowiu w postaci chlorku ołowiu (II) oraz interferencje spektralne ołowiu. Wraz ze zmniejszeniem ilości używanego kwasu chlorowodorowego odzysk spada od 147,4% poprzez 105,8% do 99,3%. Kolejnym wnioskiem jest konieczność używania kwasu azotowego. W każdej mieszaninie reakcyjnej jego nieobecność powodowała, że otrzymywane odzyski kształtowały się powyżej 100% (mieszanina nr 4, 5 oraz 8), co może sugerować występowanie stałego błędu systematycznego, jednak stosowanie go w nadmiarze również nie jest korzystne (mieszanina nr 3). Stosowanie nadtlenu wodoru również

nie jest wskazane ze względu na niestabilność wskazań spektrometru ICP-OES, pomimo, że odzyski np. w mieszaninie nr 10 są w większości w przedziale 90% - 110%. Testy statystyczne wykonane dla próbek o zawartości Si>10% dały jednoznaczną odpowiedź, że prawidłowym sposobem postępowania przy wykonywaniu analiz będzie zmniejszenie naważki z 0,25 g do 0,05 g. Rozcieńczenie próbki w sposób istotny spowodowało pogorszenie precyzji i poprawności pomiaru.

## 5.10 Granica wykrywalności i oznaczalności

Granice wykrywalności i oznaczalności można wyznaczyć na wiele sposobów. Jednym z nich jest skorzystanie z krzywej kalibracyjnej co było omówione pkt. 5.6. Kolejnym sposobem jest zastosowanie próbki o znanej zawartości krzemu, której zawartość jest zbliżona do początku założonego przez mnie zakresu pomiarowego - 0,1%. Należy wówczas skorzystać z następujących wzorów [78]:

$$LOD = 3 \cdot s \quad (52)$$

$$LOQ = 6 \cdot s \quad (53)$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe wyznaczone z n pomiarów próbki

LOD – granica wykrywalności

LOQ – granica oznaczalności

Przeanalizowano próbkę rzeczywistą o najniższej zawartości krzemu (tabela nr 44). W celu eliminacji występowania błędu grubego wykonano test Dixona.

**Tabela nr 44** Zestawienie wyników próbki rzeczywistej o zawartości krzemu ok 0,2%

Lp.	1	2	3	4	5	6	7	8
Zawartość krzemu [%]	0.218	0.19	0.198	0.168	0.179	0.17	0.193	0.201

### Wynik testu (seria nr 1)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8): 0.526$

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}: 0.34$

Otrzymano odchylenie standardowe równe 0,0168, które wykorzystano do wyznaczenia granicy wykrywalności i oznaczalności.

$$LOD = 0,050\%$$

$$LOQ = 0,10\%$$

O poprawności obliczonej wartości granicy wykrywalności mówią nam dwie następujące zależności:

$$10 \cdot LOD > c \quad (54)$$

$$LOD < c \quad (55)$$

gdzie:

$c$  – zawartość krzemu w próbce wykorzystywanej do wyznaczenia granicy wykrywalności

Jeżeli nie jest spełniony warunek pierwszy ( $10 \cdot LOD > c$ ), to oznacza, że zawartość krzemu w próbce (tej na poziomie zbliżonym do spodziewanej LOD) jest za wysokie i należy wówczas przeprowadzić cały tok wyznaczenia LOD dla nowej próbki o mniejszej zawartości badanego analitu. Jeżeli nie jest spełniony warunek drugi ( $LOD < c$ ), wówczas stężenie w próbce jest za małe i należy przeprowadzić cały tok wyznaczenia LOD dla nowej próbki o większej zawartości krzemu.

W przypadku prowadzonych badań otrzymano następujące nierówności:

$$0,50\% > 0,19\%$$

$$0,050\% < 0,19\%$$

Warunki zatem zostały spełnione - zawartość krzemu w próbce wykorzystywanej do wyznaczenia granicy wykrywalności jest odpowiednia.

Otrzymana granica oznaczalności jest wyższa od granic z wykorzystaniem krzywej kalibracyjnej (0,012%; 0,013%). Prawdopodobnie spowodowane jest to wpływem procesu mineralizacji na precyzję oznaczeń. Wartość 0,10% przyjęto jako początek zakresu pomiarowego metody.

## 5.11 Precyzja metody

Przyjęto, że precyzja nie może być większa niż 15% w zakresie 0,1% - 0,5%; 10% w zakresie powyżej 0,51%. Założenia te zostały sformułowane na podstawie wieloletniej praktyki związanej z walidacją metod badawczych.

W celu wyznaczenia precyzji metody przeanalizowano w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej dziewięć próbek rzeczywistych: rudy cynkowo-ołowiowej, koncentratów cynku (siarczek i tlenek cynku), koncentratów ołowiu (siarczek ołowiu) oraz odpadów cynkonośnych (pyły stalownicze, szlamy poprocesowe). wykonując osiem serii powtórzeń. Zawartości krzemu dobrano tak, aby były zbliżone do górnej i dolnej granicy stosowalności metody. Wyniki badań przedstawiono w tabeli nr 45.

**Tabela nr 45** Zestawienie wyników zawartości krzemu dla próbek rzeczywistych w metodzie ICP-OES

Próbka rzeczywista	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,218	0,349	0,585	1,72	2,98	5,26	7,45	11,91	25,18
2	0,19	0,31	0,540	1,70	3,00	5,37	7,72	12,4	26,19
3	0,198	0,319	0,534	1,66	3,08	5,43	7,75	11,93	25,63
4	0,168	0,289	0,55	1,60	2,98	5,26	7,49	11,38	24,87
5	0,179	0,254	0,504	1,56	2,84	5,40	7,45	12,11	24,77
6	0,17	0,291	0,606	1,65	2,86	5,35	7,30	12,07	24,20
7	0,193	0,334	0,515	1,67	3,12	5,40	7,71	12,69	26,09
8	0,201	0,336	0,539	1,61	2,98	5,30	7,58	12,38	25,81
Średnia zawartość Si [%]	0,190	0,310	0,550	1,65	2,98	5,35	7,56	12,11	25,34

Chcąc wykorzystać wyniki do dalszych obliczeń przeprowadzono dla każdej serii test Dixona w celu eliminacji ewentualnego błędu grubego. Test Dixona dla próbki nr 1 został przeprowadzony w pkt. 5.10.

### Wynik testu (próbka nr 2)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}$ : 0.368

### Wynik testu (próbka nr 3)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}$ : 0.206

### Wynik testu (próbka nr 4)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}$ : 0.25

### Wynik testu (próbka nr 5)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

**$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526**

Wartość eksperymentalna statystyki testu

**$Q_{\text{eksp}}$ : 0.143**

### **Wynik testu (próbka nr 6)**

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

**$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526**

Wartość eksperymentalna statystyki testu

**$Q_{\text{eksp}}$ : 0.176**

### **Wynik testu (próbka nr 7)**

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

**$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526**

Wartość eksperymentalna statystyki testu

**$Q_{\text{eksp}}$ : 0.333**

### **Wynik testu (próbka nr 8)**

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

**$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526**

Wartość eksperymentalna statystyki testu

**$Q_{\text{eksp}}$ : 0.405**

## Wynik testu (próbka nr 9)

Hipotezy testu

**H<sub>0</sub>: x<sub>max</sub> i x<sub>min</sub> należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

H<sub>a</sub>: x<sub>max</sub> lub x<sub>min</sub> jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

**Q<sub>kryt</sub>(95%, 8): 0.526**

Wartość eksperymentalna statystyki testu

**Q<sub>eksp</sub>: 0.286**

Na podstawie otrzymanych wyników oznaczania krzemu dla każdej z serii próbek obliczono odchylenie standardowe precyzji pośredniej  $s_r$  oraz wyznaczono granicę odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej  $r$ , która z prawdopodobieństwem 95% nie przekracza wartości bezwzględnej różnicy między dwoma wynikami oznaczeń otrzymanymi w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej. Granicę tę obliczono na podstawie wzoru [108]:

$$r = \sqrt{2} \cdot t_{\alpha, f} \cdot s_r \quad (56)$$

w którym  $t_{\alpha, f}$  oznacza wartość krytyczną rozkładu t-Studenta dla  $f$  stopni swobody i poziomu istotności  $\alpha=0,05$  (test dwustronny). W praktyce można przyjąć wartość  $t=2$ . W tabeli nr 46 przedstawiono wybrane parametry charakteryzujące precyzję metody.

**Tabela nr 46** Wybrane parametry charakteryzujące precyzję metody ICP-OES

Próbka rzeczywista	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Odchylenie standardowe $s_r$	0,017	0,031	0,034	0,053	0,096	0,066	0,161	0,396	0,703
Współczynnik zmienności CV [%]	<b>8,9</b>	<b>10,0</b>	<b>6,2</b>	<b>3,2</b>	<b>3,2</b>	<b>1,2</b>	<b>2,1</b>	<b>3,3</b>	<b>2,8</b>
$r$	0,048	0,087	0,095	0,15	0,27	0,18	0,45	1,11	1,97

W celu sprawdzenia jednorodności wariancji w całym zakresie pomiarowym przeprowadzono Test Cochra:

## Wynik testu

Hipotezy testu



$$H_0: \sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_m$$

$H_a: \sigma_i > \sigma_j$  (jedna wariancja jest istotnie większa od pozostałych)

$$s_9 = 0.703$$

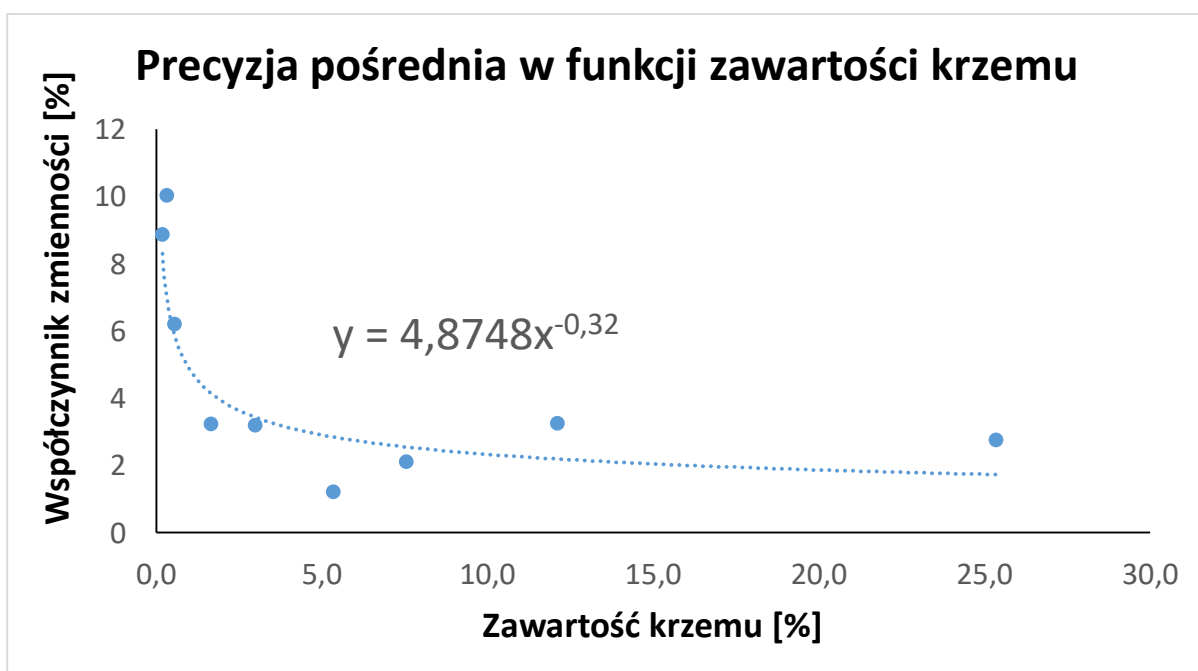
Wartość krytyczna statystyki testu

$$C_{\text{kryt}}(95\%, 7, 9): 0.29$$

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$$C_{\text{eksp}}: 0.71$$

Wariancje nie są jednorodne w całym zakresie pomiarowym, zatem nie można przyjąć uśrednionego współczynnika zmienności dla całego zakresu pomiarowego. Postanowiono zatem wyrazić zależność współczynnika zmienności w funkcji wykładniczej zawartości krzemu. Zależność precyzji pośredniej wyrażonej jako współczynnik zmienności w funkcji zawartości krzemu przedstawia rysunek nr 36.



**Rysunek nr 36** Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna w funkcji zawartości krzemu dla metody ICP-OES

Na podstawie obliczonych wartości współczynnika zmienności można wnioskować, że do ok. 1% Si precyzja zmienia się wykładniczo w funkcji zawartości, natomiast powyżej 1% Si precyzja nie jest zależna od zawartości krzemu i kształtuje się na stałym poziomie. Można zauważyć, że wraz ze zmniejszeniem naważki próbki z 0,25 g do 0,1 g współczynnik zmienności wzrasta powodując nieznaczne pogorszenie precyzji metody.

## 5.12 Porównanie metod ICP-OES i UV-VIS (referencyjnej)

Dodatkowo porównano wyniki otrzymane metodą ICP-OES z wynikami otrzymanymi metodą referencyjną (UV-VIS). Tabela nr 47 przedstawia wyniki zawartości krzemu w próbkach rzeczywistych dla metody ICP-OES oraz UV-VIS.

**Tabela nr 47** Wyniki zawartości krzemu w próbkach rzeczywistych wykonanych metodą ICP-OES oraz UV-VIS

Próbka rzeczywista	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Stężenie Si metodą ICP-OES [%]	0,190	0,310	0,550	1,65	2,98	5,35	7,56	12,11	25,34
Stężenie Si metodą UV-VIS [%]	0,165	0,330	0,520	1,60	3,12	5,19	7,81	12,06	23,93
Odzysk [%]	115,2	93,9	105,8	103,1	95,5	103,1	96,8	100,4	105,9

Przyjmując wyniki otrzymane metodą UV-VIS jako referencyjne obliczono odzysk korzystając z następującego wzoru:

$$R = \frac{x_i}{x_{ref}} \cdot 100\% \quad (57)$$

gdzie:

$R$  – odzysk [%]

$x_i$  – zawartość krzemu otrzymane metodą ICP-OES [%]

$x_{ref}$  – zawartość krzemu otrzymane metodą UV-VIS [%]

Odzysk kształtuje się w założonym przedziale 90% - 110% (z wyjątkiem próbki o najniższym stężeniu), co jest kolejnym potwierdzeniem prawidłowości zastosowanej metody biorąc pod uwagę poprawność.

## 5.13 Poprawność metody

Poprawność oznaczeń krzemu sprawdzono poprzez porównanie otrzymanych wyników z wartością nominalną certyfikowanych materiałów odniesienia wyprodukowanych przez renomowanych producentów materiałów odniesienia.

Poprawność metody została sprawdzona w całym zakresie pomiarowym. Wyniki badań przedstawiono w tabeli nr 48.

**Tabela nr 48** Wyniki zawartości krzemu otrzymanych dla certyfikowanych materiałów odniesienia metodą ICP-OES

Certyfikowany materiał odniesienia	1	2	3	4	5	6
Wartość przypisana	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
1	0,135	0,257	0,274	2,61	8,90	38,15
2	0,094	0,258	0,261	2,60	8,85	38,02
3	0,143	0,279	0,312	2,69	9,25	38,78
4	0,117	0,298	0,364	2,66	9,07	38,31
5	0,112	0,273	0,32	2,56	9,15	37,29
6	0,098	0,254	0,277	2,54	9,31	38,33
7	0,106	0,286	0,34	2,45	9,05	38,04
8	0,073	0,218	0,273	2,60	8,79	37,27

Chcąc wykorzystać wyniki do dalszych obliczeń przeprowadzono dla każdej serii test Dixona w celu eliminacji błędu grubego:

#### Wynik testu (wzorzec nr 1)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

**$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526**

Wartość eksperymentalna statystyki testu

**$Q_{\text{eksp}}$ : 0.3**

#### Wynik testu (wzorzec nr 2)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

**$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526**

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}: 0.45$

### Wynik testu (wzorzec nr 3)

Hipotezy testu

$H_0: x_{\text{max}}$  i  $x_{\text{min}}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.

$H_a: x_{\text{max}}$  lub  $x_{\text{min}}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8): 0.526$

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}: 0.233$

### Wynik testu (wzorzec nr 4)

Hipotezy testu

$H_0: x_{\text{max}}$  i  $x_{\text{min}}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.

$H_a: x_{\text{max}}$  lub  $x_{\text{min}}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8): 0.526$

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}: 0.375$

### Wynik testu (wzorzec nr 5)

Hipotezy testu

$H_0: x_{\text{max}}$  i  $x_{\text{min}}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.

$H_a: x_{\text{max}}$  lub  $x_{\text{min}}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8): 0.526$

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}: 0.1154$

### Wynik testu (wzorzec nr 6)

Hipotezy testu

$H_0: x_{\text{max}}$  i  $x_{\text{min}}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.

$H_a: x_{\text{max}}$  lub  $x_{\text{min}}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8): 0.526$

Wartość eksperymentalna statystyki testu:  $Q_{\text{eksp}}: 0.298$

W celu stwierdzenia istotności różnic pomiędzy zawartością badanego składnika w materiale odniesienia, a oznaczonym należy przeprowadzić testowanie za pomocą testu t-Studenta:

### Wynik testu (wzorzec nr 1)

Hipotezy testu

$H_0: \mu = \mu_0$

$H_a: \mu \neq \mu_0$

Wartość odniesienia

$\mu_0: 0.122$

Niepewność standardowa wartości odniesienia

$u(\mu_0): 0.014$

Wartość krytyczna statystyki testu

$t_{\text{kryt}}(95\%, 7): 2.36$

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$t_{\text{eksp}}: 0.761$

Poziom ufności testu

$P: 52.8\%$

### Wynik testu (wzorzec nr 2)

Hipotezy testu

$H_0: \mu = \mu_0$

$H_a: \mu \neq \mu_0$

Wartość odniesienia

$\mu_0: 0.295$

Niepewność standardowa wartości odniesienia

$u(\mu_0): 0.0095$

Wartość krytyczna statystyki testu

$t_{\text{kryt}}(95\%, 7): 2.36$

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$t_{\text{eksp}}$ : 2.3

Poziom ufności testu

**P**: 94.5%

### Wynik testu (wzorzec nr 3)

Hipotezy testu

**$H_0: \mu = \mu_0$**

$H_a: \mu \neq \mu_0$

Wartość odniesienia

$\mu_0$ : 0.305

Niepewność standardowa wartości odniesienia

$u(\mu_0)$ : 0.0145

Wartość krytyczna statystyki testu

$t_{\text{kryt}}(95\%, 7)$ : 2.36

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$t_{\text{eksp}}$ : 0.121

Poziom ufności testu

**P**: 9.33%

### Wynik testu (wzorzec nr 4)

Hipotezy testu

**$H_0: \mu = \mu_0$**

$H_a: \mu \neq \mu_0$

Wartość odniesienia

$\mu_0$ : 2.56

Niepewność standardowa wartości odniesienia

$u(\mu_0)$ : 0.055

Wartość krytyczna statystyki testu

$t_{\text{kryt}}(95\%, 7)$ : 2.36

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$t_{\text{eksp}}$ : 0.472

Poziom ufności testu

**P**: 34.9%

### Wynik testu (wzorzec nr 5)

Hipotezy testu

$$H_0: \mu = \mu_0$$

$$H_a: \mu \neq \mu_0$$

Wartość odniesienia

$$\mu_0: 9.3$$

Niepewność standardowa wartości odniesienia

$$u(\mu_0): 0.03$$

Wartość krytyczna statystyki testu

$$t_{\text{kryt}}(95\%, 7): 2.36$$

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$$t_{\text{eksp}}: 3.48$$

Poziom ufności testu

$$P: 99\%$$

Zwiększając poziom prawdopodobieństwa  $P=99\%$  otrzymano:

### Wynik testu (wzorzec nr 5)

Hipotezy testu

$$H_0: \mu = \mu_0$$

$$H_a: \mu \neq \mu_0$$

Wartość odniesienia

$$\mu_0: 9.3$$

Niepewność standardowa wartości odniesienia

$$u(\mu_0): 0.03$$

Wartość krytyczna statystyki testu

$$t_{\text{kryt}}(99\%, 7): 3.5$$

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$$t_{\text{eksp}}: 3.48$$

Poziom ufności testu

$$P: 99\%$$

### Wynik testu (wzorzec nr 6)

Hipotezy testu

$H_0: \mu = \mu_0$

$H_a: \mu \neq \mu_0$

Wartość odniesienia

$\mu_0: 38.8$

Niepełność standardowa wartości odniesienia

$u(\mu_0): 0.05$

Wartość krytyczna statystyki testu

$t_{kryt}(95\%, 7): 2.36$

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$t_{eksp}: 3.94$

Poziom ufności testu

**P: 99.4%**

Zwiększając poziom prawdopodobieństwa  $P=99,7\%$  otrzymano:

### Wynik testu (wzorzec nr 6)

Hipotezy testu

$H_0: \mu = \mu_0$

$H_a: \mu \neq \mu_0$

Wartość odniesienia

$\mu_0: 38.8$

Niepełność standardowa wartości odniesienia

$u(\mu_0): 0.05$

Wartość krytyczna statystyki testu

$t_{kryt}(99.7\%, 7): 4.44$

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$t_{eksp}: 3.94$

Poziom ufności testu

**P: 99.4%**

Na podstawie powyższych obliczeń można stwierdzić, że opracowana metoda nie jest obciążona błędem systematycznym.



Do wyznaczenia poprawności będącej składową budżetu niepewności wykorzystano następujący wzór [109]:

$$bias = \sqrt{\Delta^2 + \left(\frac{s}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left[\frac{U(x)}{2}\right]^2} \quad (58)$$

gdzie:

$\Delta$  – różnica pomiędzy wartością średnią a wartością przypisaną

s – odchylenie standardowe

n – liczba powtórzeń

U(x) – niepewność rozszerzona wartości przypisanej

W celu wyznaczenia błędu względnego w % wykorzystano następujący wzór:

$$B_w(\%) = \frac{bias}{x_{CRM}} \cdot 100\% \quad (59)$$

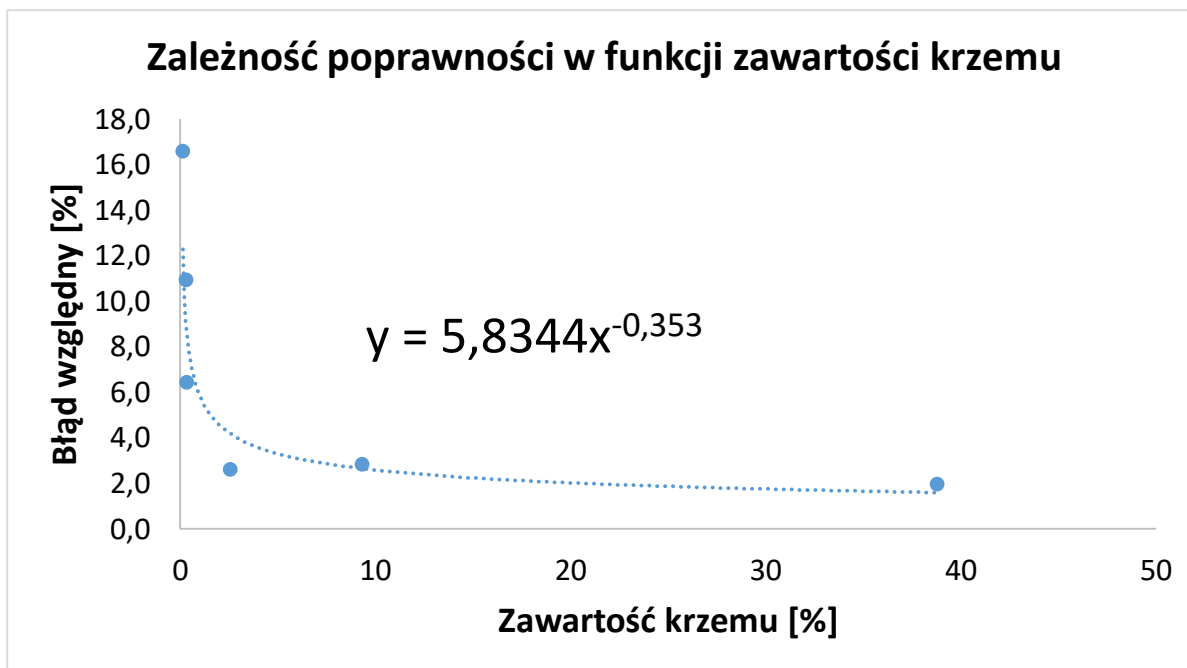
gdzie:

$x_{CRM}$  – wartość przypisana certyfikowanego materiału odniesienia

W tabeli nr 49 przedstawiono wybrane parametry charakteryzujące poprawność metody, rysunek nr 37 to wykres poprawności w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 49** Wybrane parametry charakteryzujące poprawność metody ICP-OES

Certyfikowany materiał odniesienia	1	2	3	4	5	6
Wartość przypisana	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
Niepewność rozszerzona wartości przypisanej	<b>0,028</b>	<b>0,019</b>	<b>0,029</b>	<b>0,11</b>	<b>0,06</b>	<b>0,10</b>
Średnia zawartość Si [%]	0,110	0,265	0,303	2,59	9,05	38,02
Odchylenie standardowe $s_r$	0,023	0,025	0,037	0,074	0,19	0,52
Odzysk [%]	90,0	90,0	99,2	101,1	97,3	98,1
Błąd względny [%]	<b>16,6</b>	<b>11,0</b>	<b>6,5</b>	<b>2,6</b>	<b>2,8</b>	<b>2,0</b>



**Rysunek nr 37** Poprawność w funkcji zawartości krzemu dla metody ICP-OES

Na podstawie wyznaczonego odzysku, który kształtuje się w granicach 90,0% - 101,1% można stwierdzić, że zaproponowana procedura analityczna jest przydatna do zamierzonego zastosowania. Ponadto poprawność zmienia się wykładniczo w funkcji zawartości do ok. 2,5% Si - powyżej, jej zależność od zawartości robi się nieistotna statystycznie.

## 5.14 Odporność metody

Tak jak wspomniano w części literaturowej ocena odporności metody polega na wyodrębnieniu takich etapów procedury, których zmiana może mieć wpływ na wynik [110,111]. W przypadku prowadzonych badań może to być:

- rodzaj stosowanych reagentów do mineralizacji
- ilości zastosowanych reagentów do mineralizacji
- temperatura mineralizacji
- czas mineralizacji
- masa próbki poddanej mineralizacji
- objętość kolby, w której umieszczony jest mineralizat

Wpływ ten zbadano pod kątem stosowanych reagentów, ich ilości oraz masy próbki opisanej w pkt. 5.9. Można zatem stwierdzić, że metoda:

- jest odporna na zmianę mieszaniny reakcyjnej (dodanie ditlenku diwodoru w ilości 1 mL do mieszaniny nr 9) (poprawność nie różni się istotnie)
- nie jest odporna na zmianę ilość poszczególnych reagentów użytych do mineralizacji (poprawność różni się istotnie)
- jest odporna na zmianę masy próbki w zakresie 0,1 g – 0,25 g (poprawność i precyzja nie różnią się istotnie).

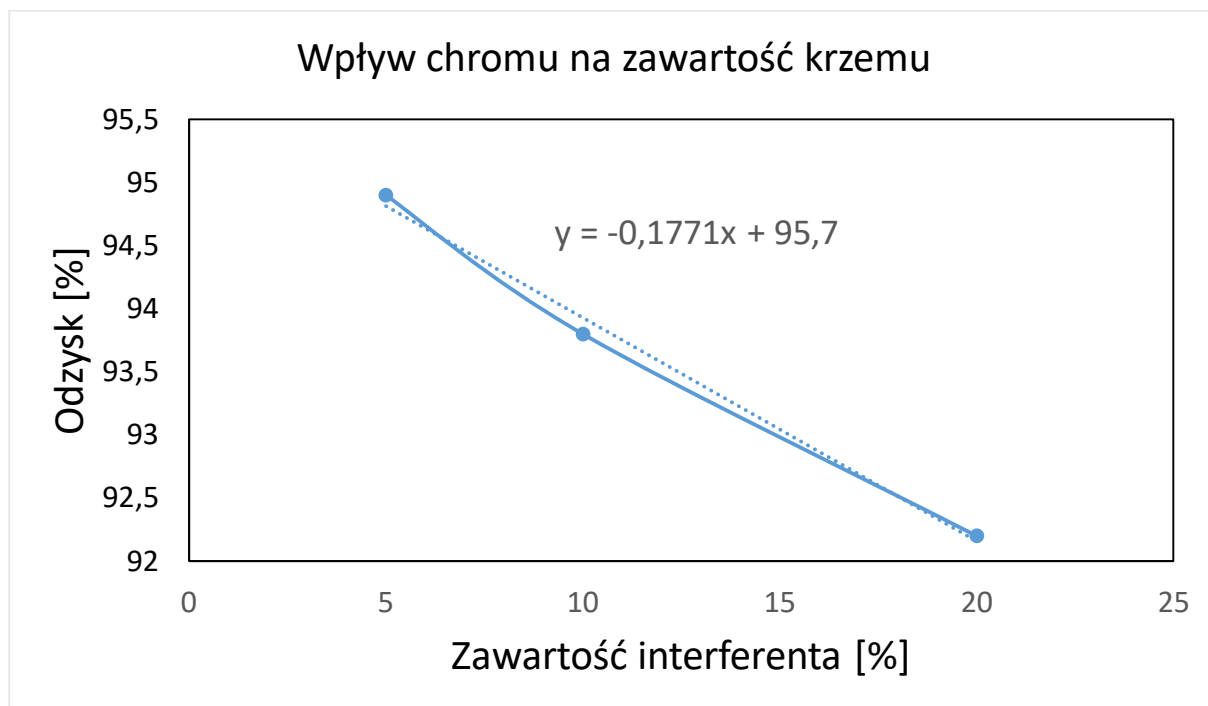
## 5.15 Selektowność metody

Zgodnie z danymi literaturowymi [102] dla linii analitycznej 212,412 nm interferentem jest molibden, dla linii analitycznej 288,158 nm – chrom, natomiast linia analityczna 251,611 nm jest wolna od interferencji spektralnych. Korzystając z podglądu interferencji w oprogramowaniu producenta iTeva zauważyłem, że dla linii 288,158 nm interferentem może okazać się wanad. Do certyfikowanego materiału odniesienia o zawartości krzemu 2,56% dodano oddzielnie interferentów w ilości 5%, 10% oraz 20% (w przeliczeniu na naważkę) aby zbadać ich wpływ na wyniki zawartości krzemu. W tabeli nr 50 zaprezentowano wyniki krzemu dla certyfikowanego materiału odniesienia nr 4 (tlenek cynku o zawartości krzemu 2,56% - producent Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, Polska) z dodatkiem interferentów.

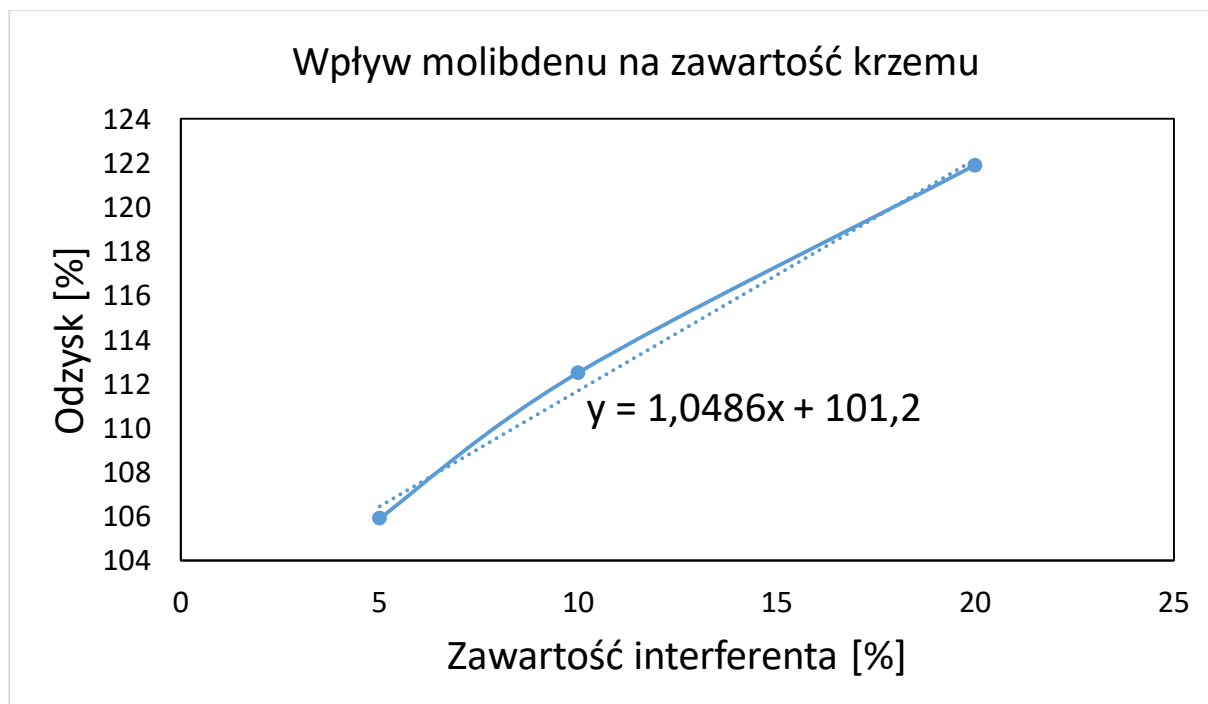
**Tabela nr 50** Wyniki krzemu dla certyfikowanego materiału odniesienia nr 4 z dodatkiem interferentów

	Zawartość krzemu [%]	Wpływ interferenta (jako odzysk) na zawartość krzemu [%]
CRM	2,56	100
CRM + 5% Cr	2,43	94,9
CRM +10% Cr	2,40	93,8
CRM +20% Cr	2,36	92,2
CRM + 5% Mo	2,71	105,9
CRM + 10% Mo	2,88	112,5
CRM + 20% Mo	3,12	121,9
CRM + 5% V	2,62	102,3
CRM + 10% V	2,79	109,0
CRM +20% V	2,96	115,2

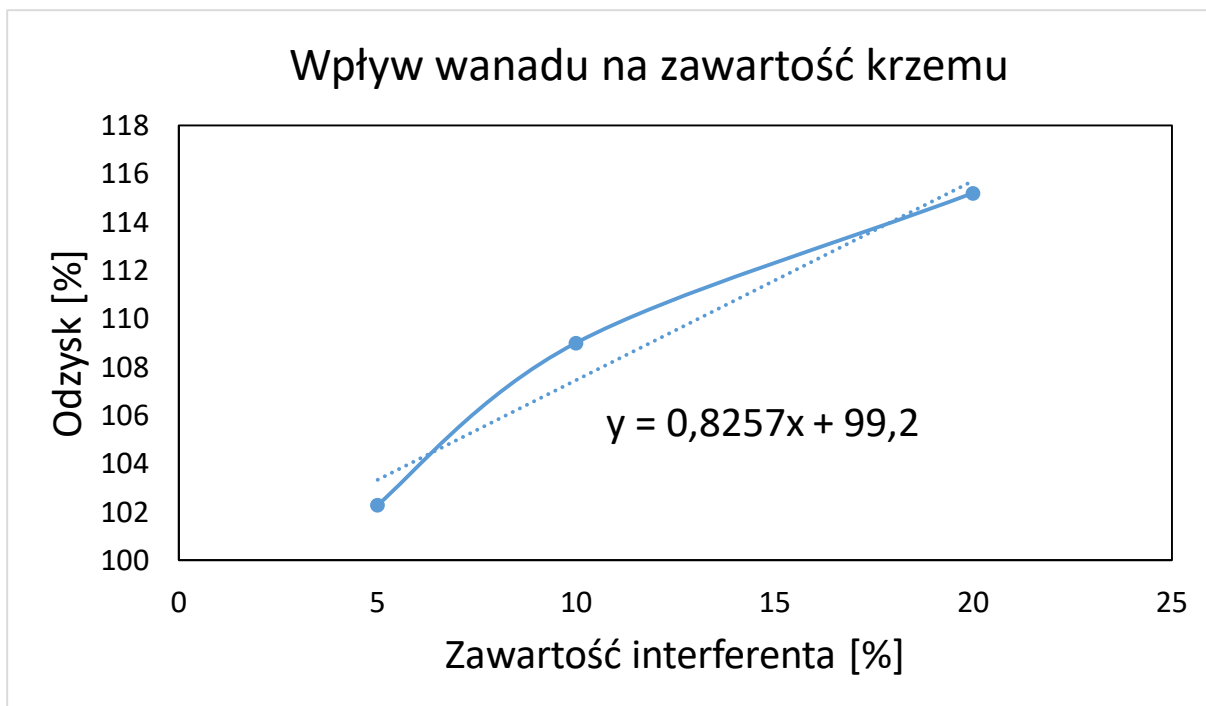
Rysunki 38, 39, 40 prezentują wpływ danego interferenta na zawartość krzemu. Rysunki 41, 42 oraz 43 prezentują piki krzemu dla certyfikowanego materiału odniesienia nr 4 z dodatkiem interferentów.



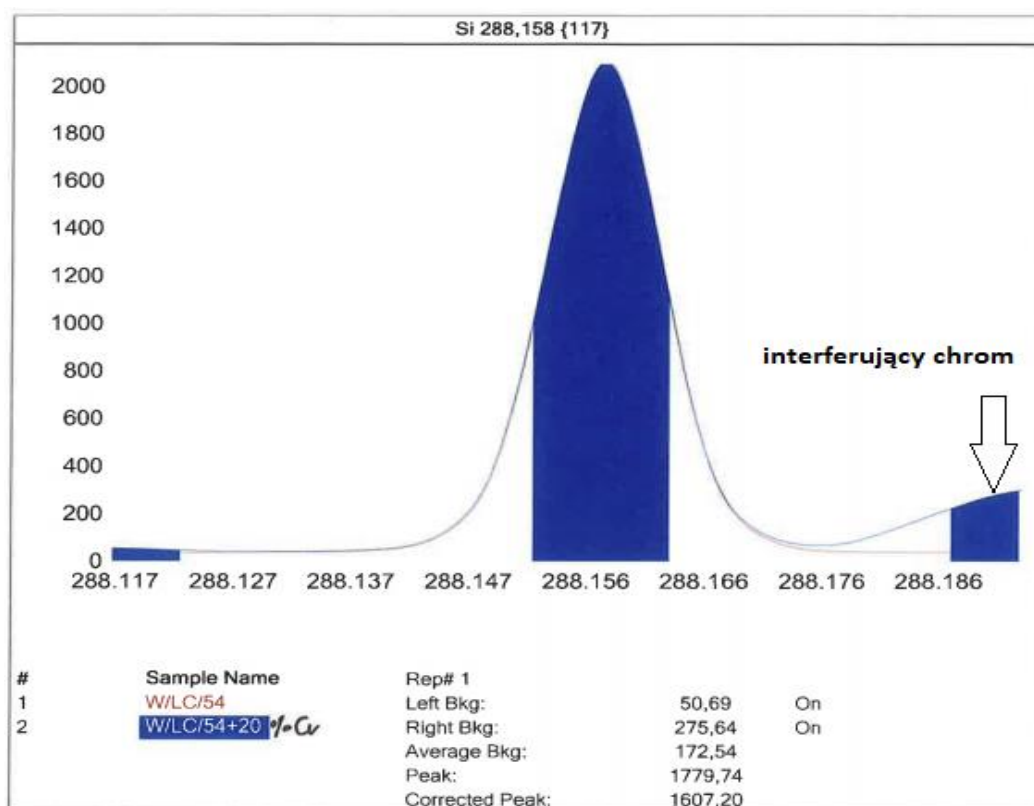
**Rysunek nr 38** Wpływ interferenta (chromu) na zawartość krzemu dla linii analitycznej 288,158 nm



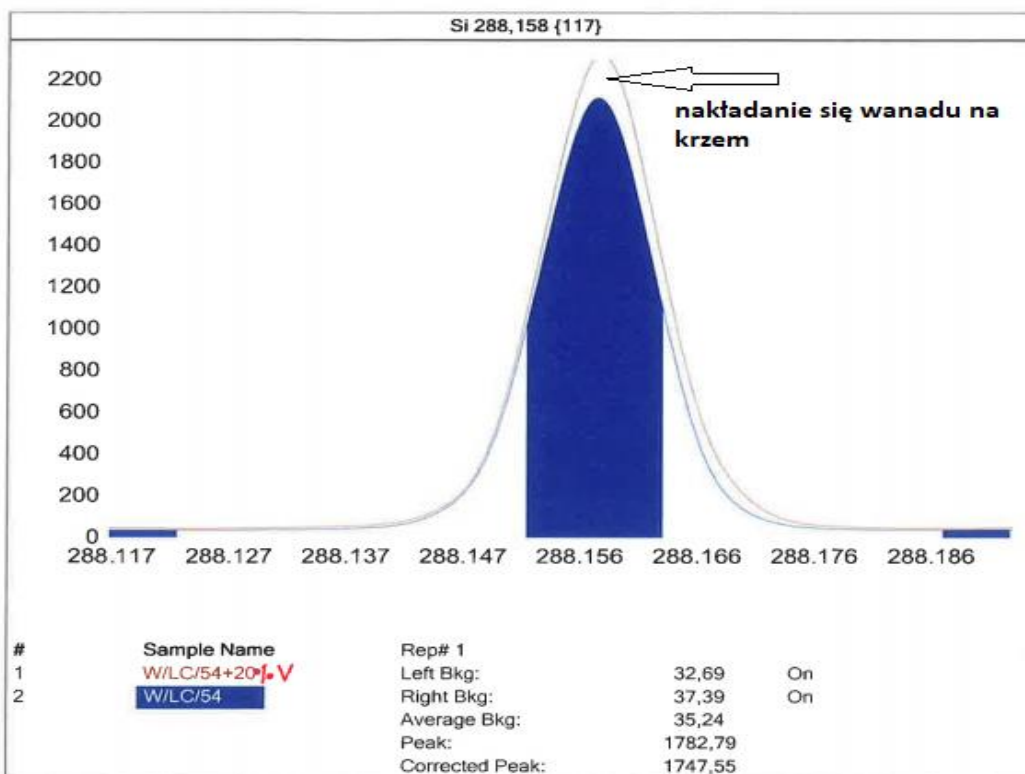
**Rysunek nr 39** Wpływ interferenta (molibdenu) na zawartość krzemu dla linii analitycznej 212,412nm



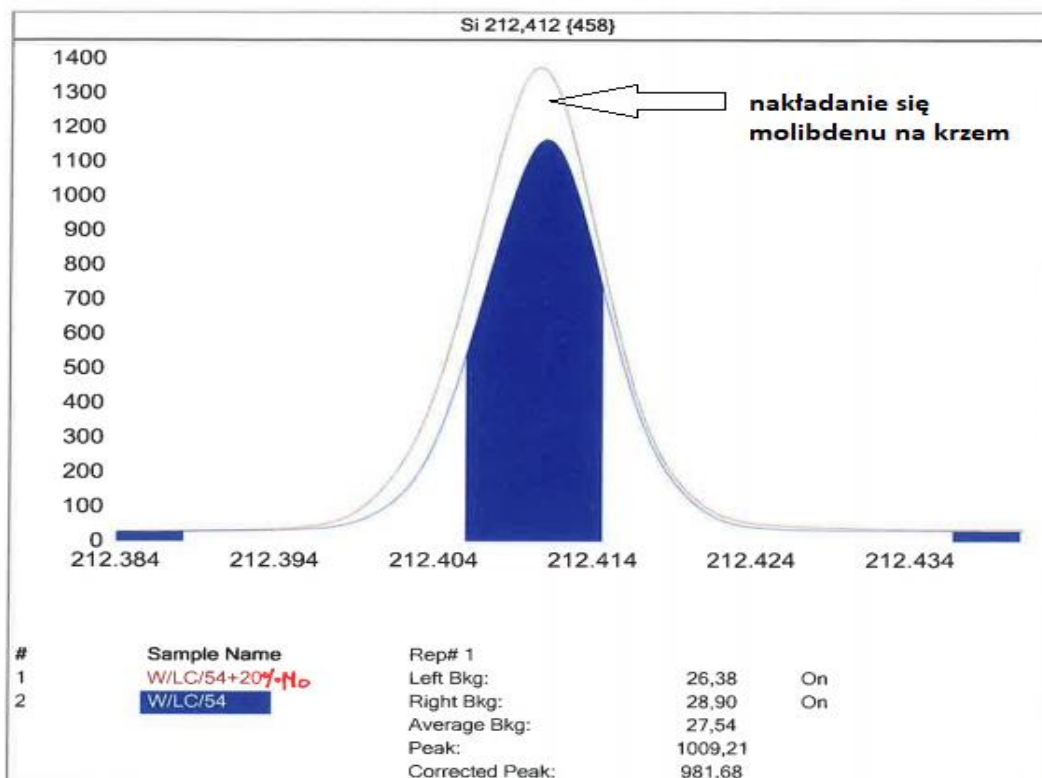
**Rysunek nr 40** Wpływ interferenta (wanadu) na zawartość krzemu dla linii analitycznej 288,158 nm



**Rysunek nr 41** Pik krzemu dla certyfikowanego materiału odniesienia nr 4 dla linii analitycznej 288,158nm z dodatkiem 20% chromu



**Rysunek nr 42** Pik krzemu dla certyfikowanego materiału odniesienia nr 4 dla linii analitycznej 288,158nm (niebieski kolor) oraz z dodatkiem 20% wanadu (czerwony kolor)



**Rysunek nr 43** Pik krzemu dla certyfikowanego materiału odniesienia nr 4 dla linii analitycznej 212,158nm (niebieski kolor) oraz z dodatkiem 20% molibdenu (czerwony kolor)

Z przeprowadzonych badań wynika, że największy wpływ na wynik stężenia krzemu ma interferencja związana z obecnością w próbce molibdenu. Wpływ interferującego chromu można wykluczyć poprzez nieuwzględnianie tła analitycznego po prawej stronie pików. Interferencje molibdenu i wanadu są praktycznie niemożliwe do wykrycia biorąc pod uwagę tylko i wyłącznie obserwację pików - interferenty te powodują zwiększenie powierzchni pików.

## 5.16 Niepewność pomiaru

Założono następujące kryteria dla akceptacji niepewności rozszerzonej w zależności od stężenia krzemu: przy stężeniu Si w zakresie 0,1% - 0,5% niepewność nie może być większa niż 50%, przy stężeniu Si w zakresie 0,51% - 1% niepewność nie może być większa niż 30%, z kolei przy stężeniu Si w przedziale 1,01% - 50% niepewność nie może być większa niż 20%. Założenia te zostały sformułowane na podstawie wieloletniej praktyki związanej z szacowaniem niepewności pomiaru metod opartych na mineralizacji i pomiarze metodą ICP-OES.

W celu identyfikacji wszystkich składowych niepewności utworzono budżet niepewności. Na niepewność oznaczania krzemu metodą ICP-OES mają wpływ następujące czynniki:

- wstępne przygotowanie próbki (suszenie, mielenie, uśrednianie)
- ważenie próbki
- mineralizacja próbki
- przenoszenie zmineralizowanej próbki do kolby miarowej
- pomiar zawartości krzemu

Graficznie identyfikację poszczególnych etapów analitycznych można przedstawić w postaci wykresu Ishikawy korzystając z równania modelowego pomiaru:

$$x_{Si} = \frac{c_{Si} \cdot V_{kolby}}{m_{próbki}} \cdot 100\% \quad (60)$$

gdzie:

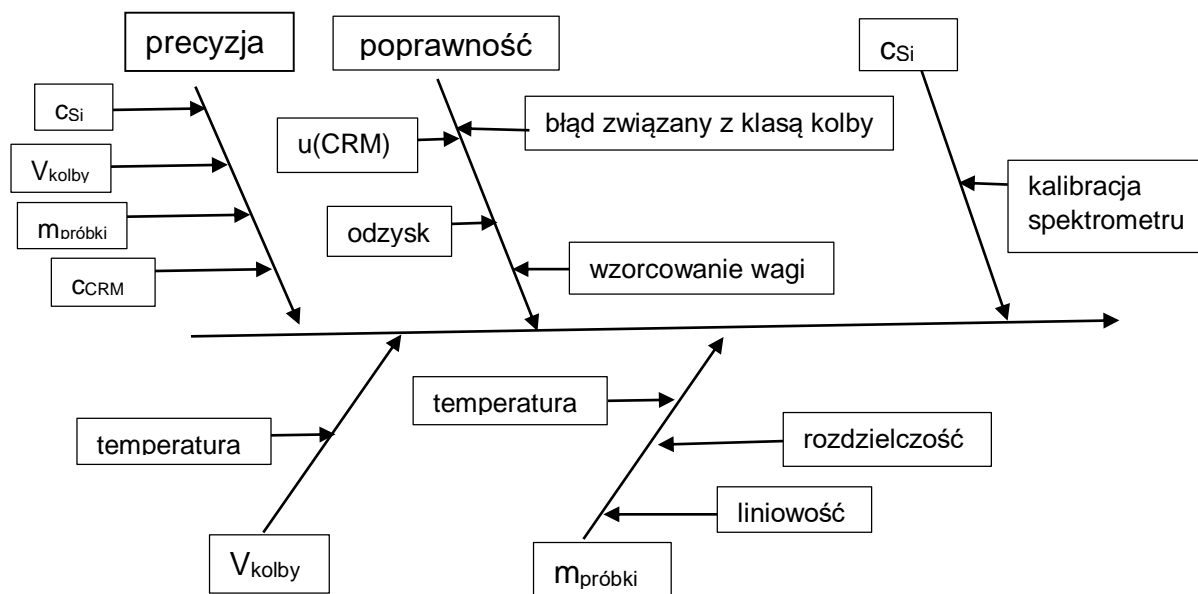
$x_{Si}$  – zawartość krzemu w badanej próbce [%]

$c_{Si}$  – stężenie krzemu odczytane z krzywej kalibracyjnej [mg/L]

$V_{\text{kolby}}$  – objętość kolby [L]

$m_{\text{próbki}}$  – masa próbki [mg]

Rysunek nr 44 przedstawia wykres Ishikawy.



**Rysunek nr 44** Wykres Ishikawy

Składowe związane z precyzją  $C_{Si}$  oraz  $C_{CRM}$  omówiono kolejno w pkt. 5.11 oraz 5.13, niepewność krzywej kalibracyjnej to współczynnik  $V_m$  – omówiony w pkt. 5.8. Wartości składowych związanych z ważeniem (masa) oraz dopełnianiem kolby (objętość) przedstawiają się następująco:

#### Masa $m_{\text{próbki}}$ (250 mg)

Sposób ważenia oparty jest na określeniu różnicy mas ( $m_{\text{brutto}}$ ,  $m_{\text{tara}}$ ). Ważenia te nie są skorelowane. Każde z nich podlega zmienności losowej oraz zawiera niepewność kalibracji wagi (czułość i liniowość). Ważenie wykonano z uwzględnieniem tego samego zakresu pomiarowego i tego samego zakresu mas, zatem wpływ czułości można pominąć. Świadectwo wzorcowania wagi podaje błąd pomiaru  $\pm 0,1$  mg, rozdzielczość wagi to 0,1 mg, liniowość podana przez producenta wynosi 0,2 mg a precyzja wyrażona jako odchylenie standardowe wynosi 0,1 mg.

- błąd pomiaru – przyjmuję prostokątny rozkład prawdopodobieństwa



$$s_{bł} = \frac{\partial_{bł}}{\sqrt{3}} \quad (61)$$

$$s_{bł} = 0,058mg$$

- rozdzielczość wagi – przyjmuję prostokątny rozkład prawdopodobieństwa

$$s_r = \frac{\partial_r}{\sqrt{3}} \quad (62)$$

$$s_r = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 0,058mg$$

- liniowość wagi – przyjmuję normalny rozkład prawdopodobieństwa

$$s_{lin} = \frac{\partial_{lin}}{2} \quad (63)$$

$$s_{lin} = \frac{0,2}{2} = 0,1mg$$

- powtarzalność wskazań wagi

$$s_{powt} = \frac{\partial_{powt}}{\sqrt{n}} \quad (64)$$

$$s_{powt} = 0,032mg$$

Złożoną niepewność ważenia wyrażono za pomocą równania:

$$u(m) = \sqrt{2 \cdot (s_{bł}^2 + s_r^2 + s_{lin}^2 + s_{powt}^2)} \quad (65)$$

$$u(m) = \sqrt{2 \cdot (0,058^2 + 0,058^2 + 0,1^2 + 0,032^2)}$$

$$u(m) = 0,188mg$$

Względna niepewność ważenia wynosi:

$$u(m)_{wz} = \frac{u(m)}{m_{próbkki}} \cdot 100\% \quad (66)$$

$$u(m)_{wz} = \frac{0,188}{250} \cdot 100\%$$

$$u(m)_{wz} = 0,075\%$$

### Objętość kolby $V_{kolby}$ (250 mL)

Źródłami niepewności są: dopuszczalny błąd graniczny związany z klasą kolby – 0,15 mL; oddziaływanie temperatury związane z rozszerzalnością cieplną cieczy oraz dopełnienie kolby do „kreski” (powtarzalność) – 0,03 mL.

- błąd kolby związany z klasą kolby – przyjęto prostokątny rozkład prawdopodobieństwa

$$s_{bł} = \frac{\partial bł}{\sqrt{3}} \quad (67)$$

$$s_{bł} = \frac{\partial bł}{\sqrt{3}} = \frac{0,15}{\sqrt{3}} = 0,087 \text{ ml}$$

- powtarzalność – dopełnianie kolby do „kreski”

$$s_{powt} = \frac{\partial_{powt}}{\sqrt{n}} \quad (68)$$

$$s_{powt} = \frac{\partial_{powt}}{\sqrt{n}} = \frac{0,03}{\sqrt{5}} = 0,013 \text{ ml}$$

- oddziaływanie temperatury

Wpływ temperatury określono na podstawie oszacowania wahań temperatury w laboratorium w granicach  $21^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ . Rozszerzalność kolby można pominąć, gdyż jest znacząco niższa od rozszerzalności wody. Rozszerzalność objętościowa wody daje w efekcie niepewność standardową (rozkład prostokątny):

$$s_{temp} = \frac{V_{kolby} \cdot \Delta T \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} \quad (69)$$

$$s_{temp} = \frac{250 \cdot 5 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0,152 \text{ mL}$$

Złożoną niepewność objętości wyrażono za pomocą równania:

$$u(V) = \sqrt{(s_{bl}^2 + s_r^2 + s_{temp}^2)} \quad (70)$$

$$u(V) = \sqrt{(0,087^2 + 0,013^2 + 0,152^2)}$$

$$u(V) = 0,176\text{mL}$$

Względna niepewność objętości wynosi:

$$u(V)_{wz} = \frac{u(V)}{V_{kolby}} \cdot 100\% \quad (71)$$

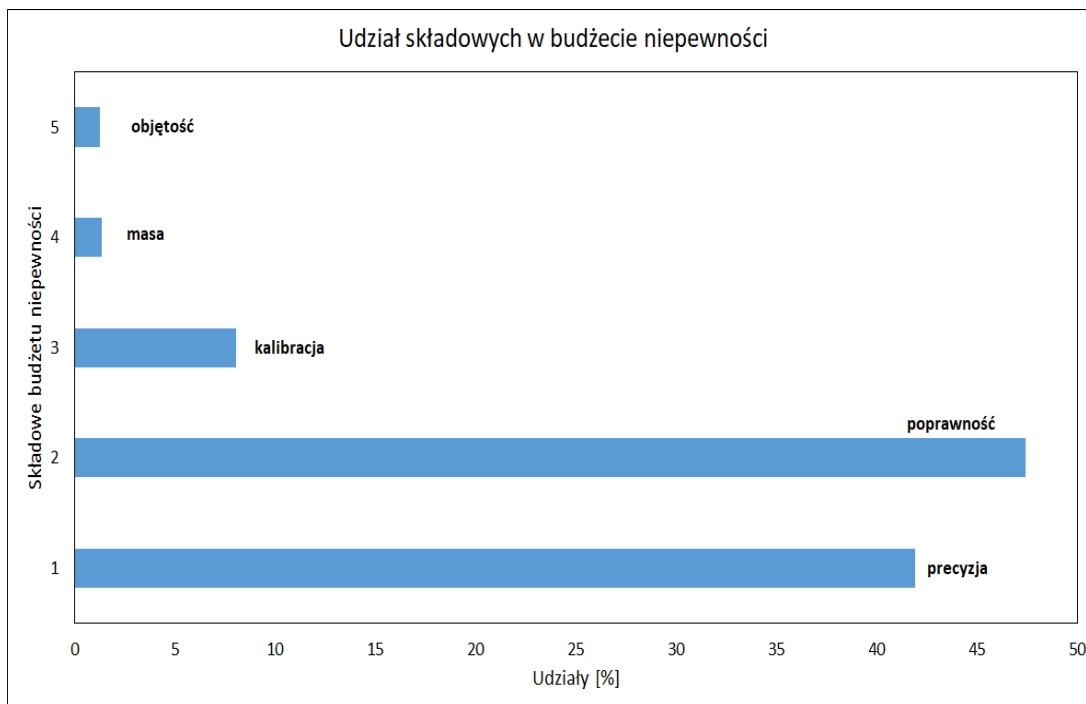
$$u(V)_{wz} = \frac{0,176}{250} \cdot 100\%$$

$$u(V)_{wz} = 0,070\%$$

Zakładając stężenie krzemu równe 10% (koniec zakresu pomiarowego dla naważki 0,25 g) wyznaczono udział poszczególnych składowych w budżecie niepewności:

- precyzja – 2,33% co daje 42,33% udziału
- poprawność – 2,59% co daje 47,05% udziału
- kalibracja – 0,44% (jako średnia z trzech współczynników  $V_m$ ) co daje 7,99% udziału
- masa – 0,075% co daje 1,36% udziału
- objętość – 0,070% co daje 1,27% udziału

Na rysunku nr 45 przedstawiono udział składowych w budżecie niepewności dla zawartości krzemu 0,1% - 10%.



**Rysunek nr 45** Udział składowych w budżecie niepewności dla zawartości krzemu 0,1% - 10% w metodzie ICP-OES

Dla zakresu 0,1% - 10% krzemu wpływ składowych związanych z masą i objętością oraz kalibracją jest niewielki (<10%) - składowe te można zatem pominąć w budżecie niepewności.

Wyznaczono również wpływ składowych w zakresie zawartości Si 10% - 50%:

Względna niepewność ważenia wynosi:

$$u(m)_{wz} = \frac{u(m)}{m_{próbki}} \cdot 100\% \quad (72)$$

$$u(m)_{wz} = \frac{0,188}{50} \cdot 100\%$$

$$u(m)_{wz} = 0,38\%$$

Względna niepewność objętości kolby o poj. 250 mL wynosi:

$$u(V)_{wz} = \frac{u(V)}{V_{kolby}} \cdot 100\% \quad (73)$$

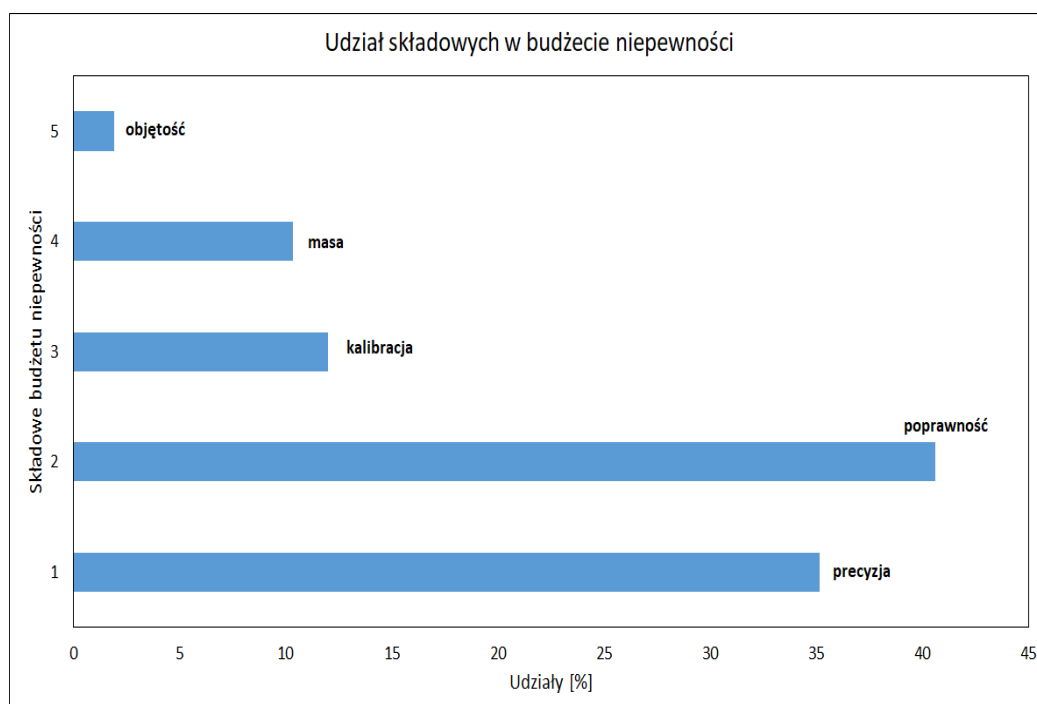
$$u(V)_{wz} = \frac{0,176}{250} \cdot 100\%$$

$$u(V)_{wz} = 0,070\%$$

Zakładając stężenie krzemu równe 50% (koniec zakresu pomiarowego dla naważki 0,05 g) wyznaczono udział poszczególnych składowych w budżecie niepewności:

- precyzja – 1,39% co daje 36,87% udziału
- poprawność – 1,49% co daje 39,52% udziału
- kalibracja – 0,44% (jako średnia z trzech współczynników  $V_m$ ) co daje 11,67% udziału
- masa – 0,38% co daje 10,08% udziału
- objętość – 0,070% co daje 1,86% udziału

Na rysunku nr 46 przedstawiono udział składowych w budżecie niepewności dla zawartości krzemu 10% - 50%.



**Rysunek nr 46** Udział składowych w budżecie niepewności dla zawartości krzemu 10% - 50% w metodzie ICP-OES

Wykresy te obrazują wpływ poszczególnych etapów analitycznych na całkowitą niepewność, zmniejszenie naważki z 0,25 g do 0,05 g powoduje, iż wpływ składowej związanej z masą rośnie.

Wyznaczając niepewność złożoną pomiaru wykorzystano dwie główne składowe: precyzję i poprawność w całym zakresie pomiarowym. Korzystając z modelu pomiaru [112]:

$$x = x_w + B + e \quad (74)$$

gdzie:

$x$  – wartość prawdziwa

$x_w$  – wynik pomiaru

$B$  – błąd systematyczny (bias, obciążenie) – składowa związana z poprawnością

$e$  – błąd przypadkowy – składowa związana z precyzją

Niepewność złożona pomiaru będzie zatem równa:

$$u(x) = \sqrt{u(B)^2 + u(e)^2} \quad (75)$$

gdzie:

$u(B)$  – niepewność standardowa związana z dokładnością (błąd względny)

$u(e)$  – niepewność standardowa związana z precyzją metody (współczynnik zmienności)

a niepewność rozszerzona:

$$U(x) = k \cdot u(x) \quad (76)$$

gdzie:

$U(x)$  – niepewność rozszerzona pomiaru [%]

$k$  – współczynnik rozszerzenia, dla  $P=95\%$   $k=2$

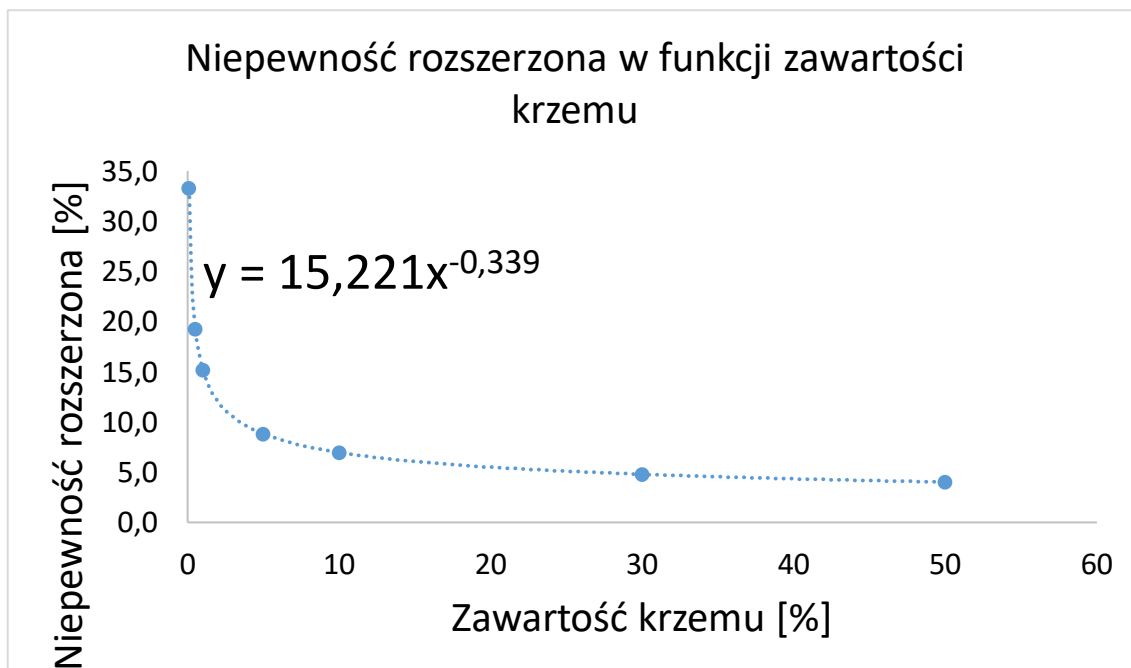
Niepewność rozszerzoną wyrażono jako funkcję wykładniczą w zależności od zawartości krzemu. W tym celu zebrano składowe niepewności (współczynniki zmienności i błędy względne) w całym zakresie pomiarowym (tabela 51).

**Tabela nr 51** Precyzja, poprawność i niepewność rozszerzona metody ICP-OES

Zawartość krzemu [%]	Współczynnik zmienności [%]	Błąd względny [%]	Niepewność rozszerzona [%]
0,1	10,18	13,15	33,3
0,5	6,09	7,45	19,2

1	4,87	5,83	15,2
5	2,91	3,31	8,8
10	2,33	2,59	7,0
30	1,64	1,76	4,8
50	1,39	1,47	4,0

Na rysunku nr 47 przedstawiono wykres zależności niepewności rozszerzonej w funkcji zawartości krzemu.



**Rysunek nr 47** Zależność niepewności rozszerzonej w funkcji zawartości krzemu dla metody ICP-OES

W tabeli nr 52 zebrano wszystkie parametry walidacyjne wraz z przyjętymi kryteriami.

**Tabela nr 52** Wybrane parametry walidacyjne charakteryzujące metodę ICP-OES

Parametr	Kryterium	Wyniki
Zakres roboczy	0.10 [%] – 50 [%]	0.10 [%] – 50 [%]
Liniowość	$r \geq 0.999$	$r = 1$
Granica wykrywalności	$LOD \leq 0.05$ [%]	$LOD = 0.050$ [%]
Granica oznaczalności	$LOQ \leq 0.10$ [%]	$LOQ = 0.10$ [%]
Selektywność	Interferencje nie mogą w sposób istotny wpływać na wynik	Mo, V i Cr przy zawartości <5% nie wpływają istotnie na wynik pomiaru Si
Precyzja	RSD < 15% dla zawartości Si 0.10% – 0,50 % RSD < 10% dla zawartości Si > 0,51%	zawartość Si 0.10% – 0,50%: $RSD_{max} = 10.2\%$ zawartość Si > 0,51% $RSD_{max} = 6,0\%$

Poprawność	90% ≤ odzysk ≤ 110 [%]	90.0 [%] – 101.1 [%]
Niepewność rozszerzona	zakres 0.10 [%] – 0,50 [%] U(x) < 50% zakres > 0,51 [%] U(x) < 30%	zakres 0.10 [%] – 0,50 [%] U(x) max = 33.2% zakres > 0,51 [%] U(x) max = 19,1%

Uzyskane wyniki spełniają przyjęte kryteria walidacyjne - **metoda jest przydatna do zmierzonego zastosowania.**

## 5.17 Detekcja spektrofotometryczna – alternatywa dla ICP?

W kolejnych etapach badań sprawdzano czy próbki zmineralizowane w mieszaninie kwasów chlorowodorowego, azotowego i fluorowodorowego (mieszanina nr 9) będą mogły być oznaczone spektrofotometrycznie z zachowaniem akceptowalnej precyzji i poprawności pomiaru. Stosując ten sposób postępowania brano pod uwagę fakt, że w pomiarach spektrofotometrycznych istotnym elementem jest wpływ interferentów na wynik końcowy oznaczenia. W metodzie tej interferentami mogą być: fosforany, barwa, mętność, wysokie stężenia chlorków, Fe(III) powyżej 1 mg/dm<sup>3</sup>, Fe(II) powyżej 100 mg/dm<sup>3</sup> oraz związki organiczne. Wpływ niektórych z nich można wyeliminować stosując rozcieńczenia próbki [113]. Biorąc pod uwagę powyższe, zastosowano następujący sposób postępowania: zmineralizowaną próbkę o masie 0,25 g przeniesiono ilościowo do polipropylenowej kolby miarowej o poj. 250 mL. Z tak przygotowanego mineralizatu odpipetowano pipetą automatyczną 10 mL próbki do polipropylenowej kolby miarowej o poj. 100 mL dodając następujących odczynników: 4 mL 2n kwasu azotowego oraz 10 mL 5% roztworu molibdanianu amonu. Następnie uzupełniono wodą do kreski. Po 5 minutach zmierzono absorbancję na spektrofotometrze UV-VIS względem ślepej próbki przy długości fali 405 nm w kuwetach o b=1cm lub b=0,5cm.



## Granica wykrywalności i oznaczalności

Przeanalizowano próbkę rzeczywistą o najniższej zawartości krzemu (tabela nr 53). W celu eliminacji występowania błędu grubego wykonano test Dixona.

**Tabela nr 53** Zestawienie wyników próbki rzeczywistej o zawartości krzemu ok. 0,25%

Lp.	1	2	3	4	5	6	7	8
Zawartość krzemu [%]	0,252	0,238	0,248	0,252	0,252	0,238	0,243	0,228

### Wynik testu (seria nr 1)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

**$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526**

Wartość eksperymentalna statystyki testu

**$Q_{\text{eksp}}$ : 0.417**

Otrzymano odchylenie standardowe równe 0,0088, które wykorzystano do wyznaczenia granicy wykrywalności i oznaczalności:

$$LOD = 0,026\%$$

$$LOQ = 0,053\%$$

O poprawności obliczonej wartości granicy wykrywalności mówią nam dwie następujące zależności:

$$10 \cdot LOD > c \quad (77)$$

$$LOD < c \quad (78)$$

gdzie:

$c$  – zawartość krzemu w próbce wykorzystywanej do wyznaczenia granicy wykrywalności

W przypadku niniejszych badań nierówności te wynoszą:

$$0,26\% > 0,24\%$$

$$0,026\% < 0,24\%$$

Na podstawie uzyskanych wyników obliczeń można stwierdzić, że warunki zostały spełnione - zawartość krzemu w próbce wykorzystywanej do wyznaczenia granicy wykrywalności jest odpowiednia.

### *Krzywa kalibracyjna*

Drugim sposobem wyznaczenia granicy wykrywalności i oznaczalności jest skorzystanie z danych związanych z krzywą kalibracyjną. Spektrofotometr UV-VIS stosowany do pomiarów został skalibrowany w następującym zakresie (Tabela 54):

**Tabela nr 54** Zależność absorbancji w funkcji stężenia krzemu przy długości fali 405 nm i kuwecie 1cm

nr	y	y <sub>śr</sub>	u(y)	x [mg]
1	0.033	0.0325	0.0005	0.1
	0.032			
2	0.063	0.064	0.001	0.2
	0.065			
3	0.123	0.128	0.005	0.4
	0.133			
4	0.185	0.1915	0.0065	0.6
	0.198			
5	0.25	0.2575	0.0075	0.8
	0.265			
6	0.31	0.3185	0.0085	1
	0.327			

#### **Współczynniki regresji**

Współczynnik nachylenia prostej wraz z przedziałem ufności

$$a \pm t(95\%,4)s_a: 0.31909589 \pm 0.0037768271$$

Współczynnik przecięcia prostej z osią Y wraz z przedziałem ufności

$$b \pm t(95\%,4)s_b: 0.00046712329 \pm 0.0022921742$$

Błąd standardowy współczynnika nachylenia (niepewność standardowa współczynnika nachylenia)

$s_a$ : 0.0013603091

Błąd standardowy współczynnika przecięcia (niepewność standardowa współczynnika przecięcia)

$s_b$ : 0.00082557804

Resztowe odchylenie standardowe

$s_{y/x}$ : 0.001060983

Błąd standardowy metody

$s_m$ : 0.0033249661

Współczynnik zmienności

$v_m$ : 0.64354183%

Współczynnik determinacji (współczynnik korelacji)

$r^2$ : 0.99992731 ( $r$ : 0.99996366)

Współczynnik korelacji współczynników b i a

$r_{ba}$ : -0.85131431

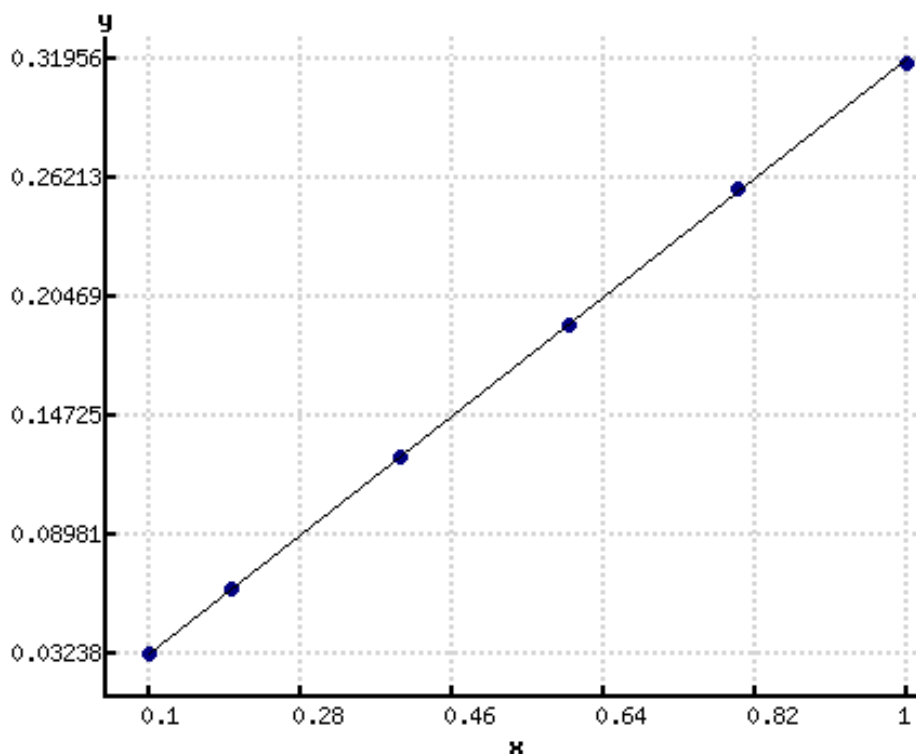
Krzywa kalibracyjna jest liniowa w całym zakresie o czym informuje nas współczynnik determinacji  $r^2 = 0,9999$ . Metoda charakteryzuje się niewielką zmiennością, współczynnik zmienności metody wynosi 0,64%, natomiast czułość metody związana z współczynnikiem nachylenia prostej wynosi 0,319[1/(mg)] co oznacza, że zmiana absorbancji o 0,319 powoduje zmianę stężenia krzemu o 1mg.

W tabeli nr 55 zestawiono przewidywane wartości stężenia krzemu (zmienna X) wyznaczone z krzywej regresji, na rysunku nr 48 przedstawiono wykres zależności zliczeń w funkcji stężenia krzemu.

**Tabela nr 55** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla długości fali 405 nm i kuwety 1cm

nr	$y_{\text{sr}}$	$x_0$	$u(x_0)$
1	0.0325	0.10038637	0.0032433775
2	0.064	0.19910277	0.0030336416
3	0.128	0.39966944	0.0027602587
4	0.1915	0.59866919	0.0027372378

5	0.2575	0.80550356	0.0029810069
6	0.3185	0.99666867	0.0033996206



**Rysunek nr 48** Zależność absorbancji w funkcji stężenia krzemu przy długości fali 405 nm i kuwecie 1 cm

#### Współczynniki istotności statystycznej

Wartość krytyczna rozkładu t-Studenta (wariant dwustronny)

$t_{kryt}(95\%,4)$ : 2.7764476

Współczynnik istotności a

$t_a$ : 234.57601 (**a ≠ 0**)

Współczynnik istotności b

$t_b$ : 0.56581361 (**b = 0**)

Współczynnik istotności r

$t_r$ : 234.57238 (**r ≠ 0, zmienne skorelowane**)

Ponieważ  $t_a > t_{krytyczne}$  współczynnik nachylenia jest istotny, należy obliczyć współczynnik przesunięcia a metoda charakteryzuje się dobrą czułością.

Ponieważ prawdziwa jest nierówność  $t_b < t_{krytyczne}$  współczynnik przesunięcia równy jest zero a krzywa wzorcowa przechodzi przez początek układu współrzędnych.

Granica wykrywalności

$x_{GW}$ : 0,00408mg

Granica oznaczalności

$x_{Go}$  0,00816mg

Dla stosowanej masy próbki 0,25 g i objętości kolby 250 mL oraz rozcieńczenia 10 mL do kolby o poj. 100 mL granica oznaczalności krzemu wynosi 0,033% co nie przekracza założonego na wstępie początku zakresu pomiarowego metody – 0,1% krzemu.

Granica oznaczalności otrzymana z wykorzystaniem próbki rzeczywistej o niskiej zawartości krzemu jest wyższa od granic z wykorzystaniem krzywej kalibracyjnej. Wartość 0,053% przyjęto jako początek zakresu pomiarowego metody.

### *Precyzja*

W celu wyznaczenia precyzji metody przeanalizowano w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej dziewięć tych samych próbek rzeczywistych co dla metody ICP-OES. Wyniki badań przedstawiono w tabeli nr 56.

**Tabela nr 56** Zestawienie wyników zawartości krzemu dla próbek rzeczywistych w metodzie UV-VIS

Próbka rzeczywista	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,252	0,444	0,67	1,80	3,10	5,70	7,95	12,1	26,5
2	0,238	0,481	0,66	1,80	3,10	5,80	7,99	12,1	26,4
3	0,248	0,383	0,66	1,80	3,01	5,52	7,95	12,2	26,4
4	0,252	0,383	0,66	1,83	3,01	5,61	7,99	12,0	26,5
5	0,252	0,407	0,64	1,82	3,15	5,94	8,32	12,3	26,2
6	0,238	0,402	0,64	1,82	3,14	5,89	8,23	12,2	25,8
7	0,243	0,458	0,64	1,85	3,11	5,80	8,37	12,2	26,8
8	0,228	0,449	0,64	1,84	3,12	5,84	8,27	12,0	26,6
Średnie stężenie Si [%]	0,244	0,426	0,651	1,82	3,09	5,76	8,13	12,1	26,4

Dla każdej serii przeprowadzono test Dixona w celu eliminacji błędu grubego. Test Dixona dla próbki nr 1 został przeprowadzony powyżej.

### Wynik testu (seria nr 2)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}$ : 0.235

### Wynik testu (seria nr 3)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}$ : 0.333

### Wynik testu (seria nr 4)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}$ : 0.2

### Wynik testu (seria nr 5)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}$ : 0.0714

### Wynik testu (seria nr 6)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}$ : 0.214

### Wynik testu (seria nr 7)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}$ : 0.119

### Wynik testu (seria nr 8)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}$ : 0.333

### Wynik testu (seria nr 9)

Hipotezy testu

**$H_0$ :  $x_{\max}$  i  $x_{\min}$  należą do rozkładu wyników; brak wyników odstających.**

$H_a$ :  $x_{\max}$  lub  $x_{\min}$  jest obarczony błędem grubym.

Wartość krytyczna statystyki testu

$Q_{\text{kryt}}(95\%, 8)$ : 0.526

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$Q_{\text{eksp}}: 0.4$

W tabeli nr 57 przedstawiono wybrane parametry charakteryzujące precyzję metody

**Tabela nr 57** Wybrane parametry charakteryzujące precyzję metody UV-VIS

Próbka rzeczywista	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Odchylenie standardowe $s_r$	0,0088	0,0369	0,0125	0,019	0,054	0,14	0,18	0,11	0,30
Współczynnik zmienności CV [%]	<b>3,59</b>	<b>8,67</b>	<b>1,91</b>	<b>1,06</b>	<b>1,74</b>	<b>2,48</b>	<b>2,21</b>	<b>0,87</b>	<b>1,13</b>
r	0,025	0,103	0,035	0,053	0,15	0,39	0,50	0,31	0,84

W celu sprawdzenia jednorodności wariancji w całym zakresie pomiarowym przeprowadzono Test Cochra

### Wynik testu

Hipotezy testu

$H_0: \sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_m$

$H_a: \sigma_i > \sigma_j$  (jedna wariancja jest istotnie większa od pozostałych)

$s_9 = 0.298$

Wartość krytyczna statystyki testu

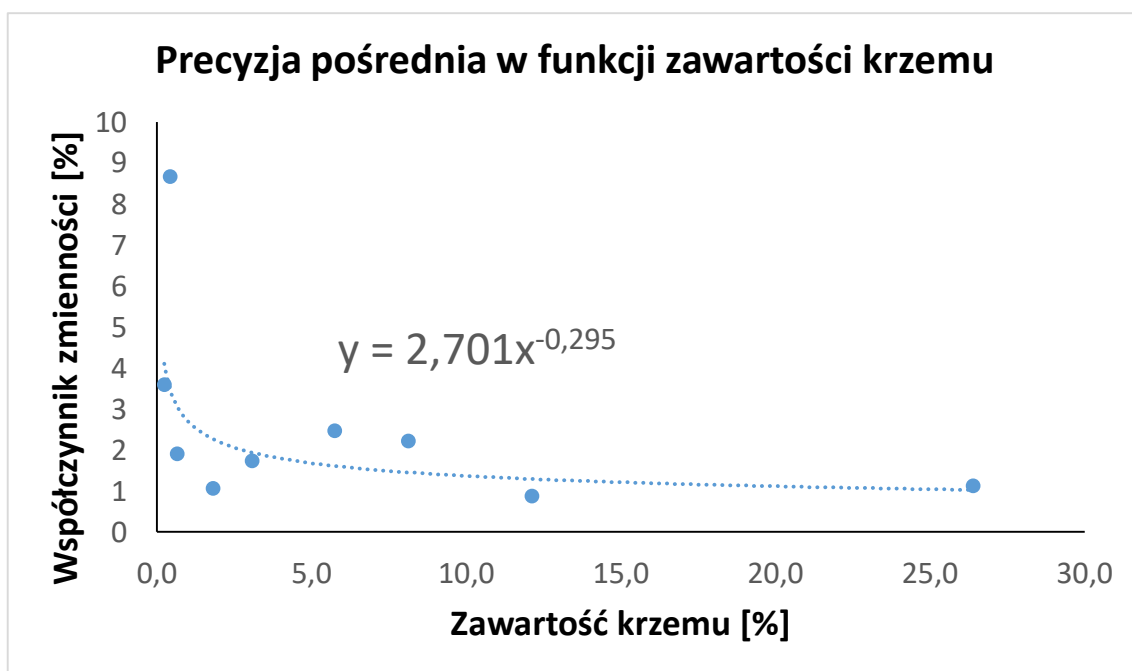
$C_{\text{kryt}}(95\%, 7, 9): 0.29$

Wartość eksperymentalna statystyki testu

$C_{\text{eksp}}: 0.562$

Wariancje nie są jednorodne w całym zakresie pomiarowym, zatem nie można przyjąć uśrednionego współczynnika zmienności dla całego zakresu pomiarowego. Zależność współczynnika zmienności wyrażono w funkcji wykładniczej zawartości krzemu. Zależność precyzji pośredniej wyrażonej jako współczynnik zmienności w funkcji zawartości krzemu przedstawia rysunek nr 49.





**Rysunek nr 49** Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna w funkcji zawartości krzemu dla metody UV-VIS

### Poprawność

Poprawność metody została sprawdzona w całym zakresie pomiarowym na tych samych certyfikowanych materiałach odniesienia jak dla metody ICP-OES (z wyjątkiem CRM-u nr 1 ze względu na zużycie). Wyniki badań przedstawiono w tabeli nr 58.

**Tabela nr 58** Wyniki zawartości krzemu otrzymanych dla certyfikowanych materiałów odniesienia metodą UV-VIS

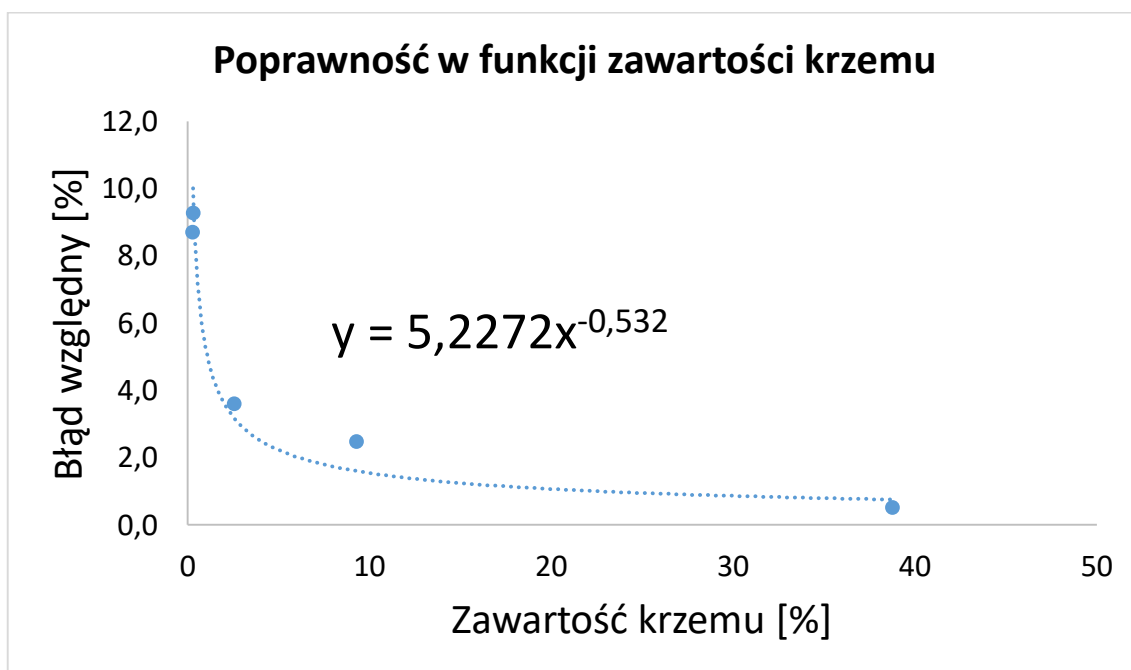
Certyfikowany materiał odniesienia	1	2	3	4	5	6
Wartość przypisana	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
1	-	0,327	0,294	2,61	9,59	38,79
2	-	0,332	0,313	2,68	9,64	38,26
3	-	0,341	0,327	2,67	9,56	38,87
4	-	0,351	0,327	2,66	9,51	38,82
5	-	0,313	0,337	2,63	9,52	38,36
6	-	0,299	0,332	2,56	9,59	38,68
7	-	0,285	0,346	2,62	9,42	38,44
8	-	0,290	0,351	2,63	9,41	38,52

Następnie wyznaczono parametry charakteryzujące poprawność metody (tabela nr 59).

**Tabela nr 59** Wybrane parametry charakteryzujące poprawność metody UV-VIS

Certyfikowany materiał odniesienia	1	2	3	4	5	6
Wartość przypisana	<b>0,122</b>	<b>0,295</b>	<b>0,305</b>	<b>2,56</b>	<b>9,30</b>	<b>38,77</b>
Niepewność rozszerzona wartości przypisanej	<b>0,028</b>	<b>0,019</b>	<b>0,029</b>	<b>0,11</b>	<b>0,06</b>	<b>0,10</b>
Średnie stężenie Si [%]	-	0,317	0,328	2,63	9,53	38,59
Odchylenie standardowe $s_r$	-	0,024	0,018	0,038	0,082	0,229
Odzysk [%]	-	107,5	107,5	102,7	102,5	99,5
Błąd względny [%]	-	<b>8,7</b>	<b>9,3</b>	<b>3,6</b>	<b>2,5</b>	<b>0,5</b>

Na rysunku nr 50 przedstawiono wykres poprawności w funkcji zawartości krzemu.



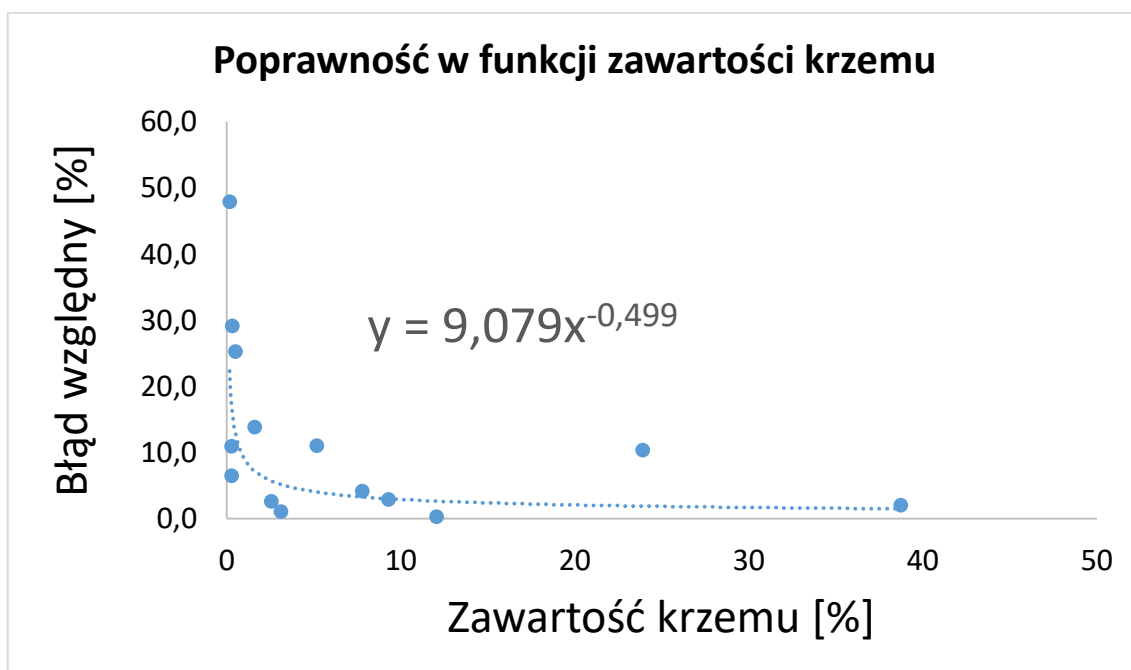
**Rysunek nr 50** Poprawność w funkcji zawartości krzemu dla metody UV-VIS

Na podstawie wyznaczonego odzysku, który kształtuje się w granicach 99,5% - 107,5% można stwierdzić, że zaproponowana procedura analityczna jest przydatna do zamierzonego zastosowania. Należy nadmienić, że odzysk dla większości CRM-ów kształtuje się powyżej 100% co sugeruje występowanie stałego błędu systematycznego, prawdopodobnie związanego z wpływem interferentów. Fakt ten jest jeszcze bardziej widoczny porównując detekcję spektrofotometryczną po mineralizacji mikrofalowej i w kwasie nadchlorowym (tabela nr 60).

**Tabela nr 60** Wyniki zawartości krzemu w próbkach rzeczywistych wykonanych metodą UV-VIS po mineralizacji mikrofalowej i z kwasem nadchlorowym

Próbka rzeczywista	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zawartość Si metodą UV-VIS po mineralizacji mikrofalowej [%]	0,244	0,426	0,651	1,82	3,09	5,76	8,13	12,1	26,4
Zawartość Si metodą UV-VIS po mineralizacji w kwasie nadchlorowym [%] – metoda referencyjna	0,165	0,330	0,520	1,60	3,12	5,19	7,81	12,06	23,93
Odzysk [%]	147,9	129,1	125,2	113,8	99,0	111,0	104,1	100,3	110,3

Biorąc pod uwagę wyniki zawarte w tabeli nr 60 poprawność w funkcji zawartości krzemu przedstawia się następująco (rysunek nr 51)



**Rysunek nr 51** Poprawność w funkcji zawartości krzemu z wykorzystaniem CRM i metody referencyjnej dla metody UV-VIS

Dla zawartości krzemu 0,1 [%] błąd względny wynosi 28,6% co dyskwalifikuje stosowanie tej metody od założonego początku zakresu pomiarowego.

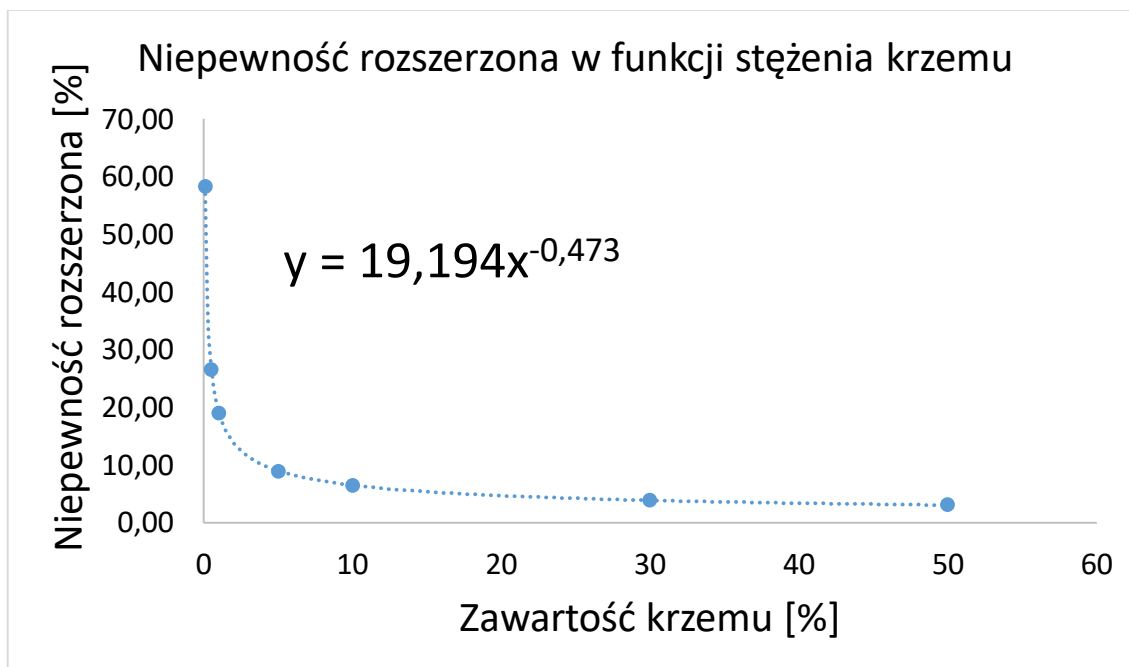
## Niepewność rozszerzona

Niepewność rozszerzoną wyrażono jako funkcję wykładniczą w zależności od zawartości krzemu. W tym celu zebrano składowe niepewności (współczynniki zmienności i błędy względne) w całym zakresie pomiarowym (tabela nr 61).

**Tabela nr 61** Precyzja, poprawność i niepewność rozszerzona metody UV-VIS

Zawartość krzemu [%]	Współczynnik zmienności [%]	Błąd względny [%]	Niepewność rozszerzona [%]
0,1	5,33	28,6	58,3
0,5	3,31	12,8	26,5
1	2,70	9,08	18,9
5	1,68	4,07	8,80
10	1,37	2,88	6,37
30	0,99	1,66	3,87
50	0,85	1,29	3,09

Na rysunku nr 52 przedstawiono wykres niepewności rozszerzonej w funkcji zawartości krzemu.



**Rysunek nr 52** Zależność niepewności rozszerzonej w funkcji zawartości krzemu dla metody UV-VIS po mineralizacji mikrofalowej

Metoda z detekcją ICP-OES charakteryzuje się mniejszą niepewnością rozszerzoną pomiaru, natomiast metoda UV-VIS charakteryzuje się lepszą precyzją oznaczeń, lecz

gorszą poprawnością, która wyklucza jej zastosowanie od założonego początku zakresu pomiarowego – 0,1 [%]. Można przypuszczać, że większy błąd względny tej metody spowodowany jest interferencjami powodującymi wzrost sygnału analitycznego.

Podsumowując uzyskane wyniki i spostrzeżenia zaproponowano następującą metodę, która została wdrożona do pomiaru krzemu w materiałach cynko i ołowionośnych.

## 5.18 Procedura analityczna

Analiza chemiczna koncentratów, rud i odpadów cynkowo-ołowiowych.

Oznaczanie zawartości krzemu metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną.

### 1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania krzemu w materiałach cynko i ołowionośnych: tlenkowych i siarczkowych koncentraty cynku i ołowiu, rudach cynkowo-ołowiowych oraz odpadach. Metoda ma zastosowanie do oznaczania krzemu w zakresie 0,10% - 50%.

### 2. Powołania normatywne

ISO 12743:2018 „Copper, lead, zinc and nickel concentrates – sampling procedures for determination of metal and moisture content”

### 3. Zasada metody

Metoda polega na mineralizacji mikrofalowej próbki w mieszaninie kwasów: chlorowodorowego, azotowego i fluorowodorowego a następnie pomiarze krzemu techniką ICP-OES w pozycji radialnej.

### 4. Wytyczne ogólne

- Czystość odczynników: Do badań należy stosować odczynniki cz.d.a.
- Dokładność ważenia: Próbki należy odważać z dokładnością do 0,1 mg.

### 5. Odczynniki, roztwory

- Krzem wzorcowy handlowy – 1000mg/l
- Kwas chlorowodorowy stężony (1,18)
- Kwas azotowy stężony (1,40)
- Kwas fluorowodorowy stężony (1,13)
- Woda destylowana lub dejonizowana

## **6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy**

- Waga analityczna
- Pipety automatyczne obejmujące zakres 0,1 mL – 10 mL
- Mineralizator mikrofalowy umożliwiający mineralizację próbki o masie 0,25 g z zastosowaniem 5 mL odczynników w temperaturze 220°C z możliwością skokowego programowania przyrostu temperatury
- Kolby miarowe polipropylenowe o objętości 100 mL oraz 250 mL
- Lejek z polipropylenu
- Spektrometr ICP-OES wyposażony w komputer z programem sterowania i zbierania danych umożliwiający pomiar w wersji radialnej

## **6. Pobieranie próbek**

Podczas pobierania próbek należy stosować zasady zawarte w normie ISO 12743:2018 „Copper, lead, zinc and nickel concentrates – sampling procedures for determination of metal and moisture content”

## **8. Sporządzanie krzywej wzorcowej**

Do czterech kolb miarowych polipropylenowych o pojemności 100 mL odmierzyć 0 mL; 0,1 mL; 1 mL; 10 mL wzorcowego roztworu krzemu 1000 mg/L co odpowiada 0 mg/L; 1 mg/L; 10 mg/L oraz 100 mg/L. Do każdej kolby dodać 1,2 mL kwasu chlorowodorowego (1,18) oraz 0,4 mL kwasu azotowego (1,40), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

## **9. Wykonanie oznaczenia**

Odważkę 0,25 g próbki umieścić w naczyniu do mineralizacji, dodać 3 mL kwasu chlorowodorowego (1,18), 1 mL kwasu azotowego (1,40) oraz 1 mL kwasu fluorowodorowego (1,13). Zamknąć naczynie i umieścić w mineralizatorze w następującym programie do mineralizacji:

-20 minut dochodzenie do temperatury 190°C

-10 minut dochodzenie do temperatury 220°C

-15 minut mineralizacja w temperaturze 220°C

-40 minut chłodzenie

Po ochłodzeniu roztwór przenieść do kolby miarowej polipropylenowej o pojemności 250 mL, dopełnić wodą dejonizowaną, wymieszać. Zmierzyć zawartość krzemu wobec

próbki ślepej na spektrometrze ICP-OES w pozycji radialnej dla następujących linii analitycznych: 212,412 nm, 251,611 nm oraz 288,158 nm. W przypadku zawartości krzemu powyżej 10% zmniejszyć odważkę próbki do 0,05 g.

### **10. Obliczanie wyników**

Zawartość krzemu (X) obliczyć w procentach według wzoru:

$$X = \frac{b \cdot V}{m \cdot 10000}$$

gdzie:

X – zawartość krzemu [%]

b – stężenie krzemu odczytane z krzywej kalibracyjnej [mg/L]

V – objętość roztworu próbki [mL]

m – odważka próbki [g]

Stężenie krzemu odczytane z krzywej kalibracyjnej obliczyć jako średnią arytmetyczną stężeń krzemu odczytaną z trzech linii analitycznych.

### **11. Dopuszczalne różnice między wynikami równoległych oznaczeń**

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza:

- dla zawartości krzemu 0,1% - 0,5% - 15% wyniku mniejszego
- dla zawartości krzemu 0,51% - 2% - 10% wyniku mniejszego
- dla zawartości krzemu 2,01% - 10% - 5% wyniku mniejszego
- dla zawartości krzemu powyżej 10% - 2,5% wyniku mniejszego

### **12. Protokół badań**

Protokół badań powinien zawierać co najmniej następujące informacje:

- a) powołanie się na niniejszą procedurę
- b) wszystkie informacje niezbędne do pełnej identyfikacji próbki
- c) wyniki oznaczania w procentach
- d) inne szczegóły dotyczące czynności niepodanych w niniejszej procedurze, jak też inne czynniki, które mogły mieć wpływ na wyniki

Wyniki podać w zaokrągleniu do 0,01%.

## 6. Wnioski

Wyniki prac opisanych w części doświadczalnej, jak również obserwacje poczynione w trakcie wykonywania poszczególnych analiz, pozwoliły na wyciągnięcie pewnych uogólnień oraz wniosków. W rezultacie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że:

1. Optymalnym programem do mineralizacji materiałów cynko i ołowionośnych ze względu na czas i temperaturę nie powodującym przerwania procesu mineralizacji dla reagentów w ilości 5 – 8 mL jest ustalenie następujących warunków:
  - 25 minut dochodzenie do temperatury 190°C
  - 10 minut dochodzenie do temperatury 220°C
  - 15 minut mineralizacja w temperaturze 220°C
  - 40 minut chłodzenie
2. Krzywa kalibracyjna krzemu w zakresie 1 mg/L – 100 mg/L dla pomiaru spektrometrem ICP-OES w pozycji radialnej dla następujących linii analitycznych: 212,412 nm, 251,611 nm oraz 288,158 nm charakteryzuje się liniowością ( $r \geq 0,999$ ).
3. Kalibracja spektrometru ICP-OES za pomocą roztworów wzorcowych o 3 stężeniach (1 mg/L, 10 mg/L, 100 mg/L) zamiast 5 (1 mg/L, 10 mg/L, 30 mg/L, 60 mg/L, 100 mg/L) powoduje zmniejszenie niepewności standardowej współczynnika przecięcia  $s_b$  wykorzystywanego do obliczenia granicy oznaczalności co powoduje obniżenie jej wartości.
4. Radialny pomiar krzemu 3 wzorcami o 3 stężeniach krzemu (1 mg/L, 10 mg/L, 100 mg/L) dla linii analitycznych 212,412 nm, 251,611 nm oraz 288,158 nm pozwala na osiągnięcie granicy oznaczalności nie przekraczającej 0,1% Si.
5. Otrzymana granica oznaczalności z wykorzystaniem próbki rzeczywistej o niskiej zawartości krzemu jest wyższa od granic z wykorzystaniem krzywej kalibracyjnej, jednak nie przekracza założonego początku zakresu pomiarowego metody – 0,1%.
6. Analiza reszt dla pozycji radialnej wykazała, że dopasowanie krzywej kalibracyjnej jest dobre, reszty rozkładają się równomiernie wokół 0.
7. Współczynnik zmienności metody (krzywej kalibracyjnej)  $V_m$  nie przekracza 3% co oznacza, że opracowana metoda charakteryzuje się dobrą precyzją.



8. Dla naważki 0,25 g przeniesionej po mineralizacji do kolby pomiarowej o pojemności 250 mL zakres pomiarowy krzemu wynosi 0,1% - 10%.
9. Mieszaniną reakcyjną, dla której odzysk mieści się w przedziale 90% - 100% jest mieszanina składająca się z 3 mL stężonego kwasu chlorowodorowego, 1 mL stężonego kwasu azotowego oraz 1 mL stężonego kwasu fluorowodorowego. Stosując porównanie z metodą referencyjną odzysk waha się w granicach 93,9% - 115,2%.
10. Pomiar Si w zakresie 10% - 50% realizowany poprzez 5-krotne zmniejszenie naważki charakteryzuje się lepszą precyzją i poprawnością w stosunku do pomiaru próbki 5-krotnie rozcieńczonej.
11. Precyzja metody w ustalonym zakresie roboczym metody waha się w granicach 1,2% - 10% co potwierdza, że opracowana metoda charakteryzuje się dobrą precyzją.
12. Błąd względny wdrożonej metody w ustalonym zakresie roboczym waha się w granicach 2,0% - 16,6%. Test t-Studenta nie wykazał występowania stałego błędu systematycznego.
13. Pomiar krzemu za pomocą spektrometru ICP-OES nie jest wolny od interferencji spektralnych. Interferentami są: chrom, molibden i wolfram. Interferujący chrom można wyeliminować poprzez odcięcie tła. W bieżącej pracy wpływ molibdenu i wolframu jest niemożliwy do zaobserwowania (nakładanie się pików na siebie). Niemniej pierwiastki te w badanych materiałach występują w śladowych ilościach, ryzyko ich wpływu na wynik pomiaru krzemu jest znikome.
14. Na niepewność rozszerzoną pomiaru największy wpływ mają składowe związane z precyzją i poprawnością. Wraz ze zmniejszeniem naważki rośnie składowa związana z masą.
15. Niepewność rozszerzona pomiaru waha się w przedziale 4,0% - 33,3%. Zakładając 1% Si jako najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) oszacowana niepewność w zakresie 0,1 NDS-0,5 NDS jest mniejszą niż 50% a w zakresie >0,5 NDS jest mniejsza niż 30%.
16. Detekcja spektrofotometryczna może okazać się interesującą alternatywą dla spektrometrii ICP-OES. Konieczne są jednak dalsze badania nad wpływem interferencji w metodzie UV-VIS (wpływ żelaza) i ich eliminacji (np. za pomocą kwasu wersenowego EDTA).

17. Hipotezy pracy zostały potwierdzone, opracowana metoda jest przydatna do zamierzonego zastosowania i została wdrożona do rutynowych analiz prowadzonych w laboratorium ZGH „Bolesław” S.A.

## 7. Wykaz tabel i rysunków

- Rysunek nr 1** Schemat ważniejszych reakcji, w które wstępuje krzem elementarny
- Rysunek nr 2** Względna lotność fluorku krzemu w zależności od stężenia kwasu HCl
- Rysunek nr 3** Otwarte i zamknięte systemy grzewcze
- Rysunek nr 4** Zależność ciśnienia (kolor niebieski) od temperatury (kolor czerwony) kwasu azotowego podczas grzania mikrofalowego
- Rysunek nr 5** Zależność ciśnienia (kolor niebieski) od temperatury (kolor czerwony) kwasu chlorowodorowego podczas grzania mikrofalowego
- Rysunek nr 6** Zależność ciśnienia (kolor niebieski) od temperatury (kolor czerwony) kwasu fluorowodorowego podczas grzania mikrofalowego
- Rysunek nr 7** Zależność ciśnienia (kolor niebieski) od temperatury (kolor czerwony) kwasu siarkowego podczas grzania mikrofalowego
- Rysunek nr 8** Schemat aparatury w metodzie ICP-AES: a) schemat blokowy aparatury w metodzie ICP-AES, b) schemat zestawu aparatury w metodzie ICP-AES, c) wygląd zewnętrzny spektrometru
- Rysunek nr 9** Etapowe zmiany, jakim ulega próbka w plazmowej spektrometrii emisyjnej
- Rysunek nr 10** Schemat palnika plazmowego wysokiej częstotliwości indukcyjnie sprzężonej: 1-plazma, 2-obszar emisji, 3-cewka indukcyjna, 4-pole magnetyczne, 5-argon, 6-próbka, 7-rurka kwarcowa
- Rysunek nr 11** Schematy przepływu próbki w stosunku do osi optycznej: a) radialny (pionowy) układ obserwacji plazmy, b) osiowy (poziomy) układ obserwacji plazmy
- Rysunek nr 12** Interferencje spektralne w technice ICP-OES: a) bezpośrednie nakładanie się linii, b) częściowe nakładanie się linii tzw. ogonowanie, c) nakładanie się widma ciągłego
- Rysunek nr 13** Schemat zależności między podstawowymi parametrami charakteryzującymi określoną metodykę analityczną
- Rysunek nr 14** Niepewność procedury pomiarowej i procesu analitycznego
- Rysunek nr 15** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji
- Rysunek nr 16** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji
- Rysunek nr 17** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 288,158 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji
- Rysunek nr 18** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji
- Rysunek nr 19** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji
- Rysunek nr 20** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 288,158 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

**Rysunek nr 21** Analiza reszt dla linii 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

**Rysunek nr 22** Analiza reszt dla linii 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

**Rysunek nr 23** Analiza reszt dla linii 288,158 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

**Rysunek nr 24** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 212,412 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

**Rysunek nr 25** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 251,611 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

**Rysunek nr 26** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii 288,158 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

**Rysunek nr 27** Analiza reszt dla linii 212,412 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

**Rysunek nr 28** Analiza reszt dla linii 251,611 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

**Rysunek nr 29** Analiza reszt dla linii 288,158 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

**Rysunek nr 30** Odzysk krzemu w zależności od zastosowanej mieszaniny reakcyjnej dla wzorca nr 1

**Rysunek nr 31** Odzysk krzemu w zależności od zastosowanej mieszaniny reakcyjnej dla wzorca nr 2

**Rysunek nr 32** Odzysk krzemu w zależności od zastosowanej mieszaniny reakcyjnej dla wzorca nr 3

**Rysunek nr 33** Odzysk krzemu w zależności od zastosowanej mieszaniny reakcyjnej dla wzorca nr 4

**Rysunek nr 34** Odzysk krzemu w zależności od zastosowanej mieszaniny reakcyjnej dla wzorca nr 5

**Rysunek nr 35** Odzysk krzemu w zależności od zastosowanej mieszaniny reakcyjnej dla wzorca nr 6

**Rysunek nr 36** Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna w funkcji zawartości krzemu dla metody ICP-OES

**Rysunek nr 37** Poprawność w funkcji zawartości krzemu dla metody ICP-OES

**Rysunek nr 38** Wpływ interferenta (chromu) na zawartość krzemu dla linii analitycznej 288,158 nm

**Rysunek nr 39** Wpływ interferenta (molibdenu) na zawartość krzemu dla linii analitycznej 212,412nm

**Rysunek nr 40** Wpływ interferenta (wanadu) na zawartość krzemu dla linii analitycznej 288,158 nm

**Rysunek nr 41** Pik krzemu dla certyfikowanego materiału odniesienia nr 4 dla linii analitycznej 288,158nm z dodatkiem 20% chromu

**Rysunek nr 42** Pik krzemu dla certyfikowanego materiału odniesienia nr 4 dla linii analitycznej 288,158nm (niebieski kolor) oraz z dodatkiem 20% wanadu (czerwony kolor)

**Rysunek nr 43** Pik krzemu dla certyfikowanego materiału odniesienia nr 4 dla linii analitycznej 212,158nm (niebieski kolor) oraz z dodatkiem 20% molibdenu (czerwony kolor)

**Rysunek nr 44** Wykres Ishikawy

**Rysunek nr 45** Udział składowych w budżecie niepewności dla zawartości krzemu 0,1% - 10% w metodzie ICP-OES

**Rysunek nr 46** Udział składowych w budżecie niepewności dla zawartości krzemu 10% - 50% w metodzie ICP-OES

**Rysunek nr 47** Zależność niepewności rozszerzonej w funkcji zawartości krzemu dla metody ICP-OES

**Rysunek nr 48** Zależność absorpcji w funkcji stężenia krzemu przy długości fali 405 nm i kuwecie 1 cm

**Rysunek nr 49** Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna w funkcji zawartości krzemu dla metody UV-VIS

**Rysunek nr 50** Poprawność w funkcji zawartości krzemu dla metody UV-VIS

**Rysunek nr 51** Poprawność w funkcji zawartości krzemu z wykorzystaniem CRM i metody referencyjnej dla metody UV-VIS

**Rysunek nr 52** Zależność niepewności rozszerzonej w funkcji zawartości krzemu dla metody UV-VIS po mineralizacji mikrofalowej

**Tabela nr 1** Warunki powtarzalności i odtwarzalności

**Tabela nr 2** Rodzaj oraz ilość stosowanych odczynników podczas mineralizacji mikrofalowej

**Tabela nr 3** Parametry pracy spektrometru ICP-OES

**Tabela nr 4** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

**Tabela nr 5** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

**Tabela nr 6** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

**Tabela nr 7** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

**Tabela nr 8** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 288,158 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

**Tabela nr 9** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 288,158 nm dla pozycji aksjalnej przy 5-cio punktowej kalibracji

**Tabela nr 10** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 3-y punktowej kalibracji

**Tabela nr 11** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 3-y punktowej kalibracji

**Tabela nr 12** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 3-y punktowej kalibracji

**Tabela nr 13** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 3-y punktowej kalibracji

**Tabela nr 14** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 288,158 nm dla pozycji aksjalnej przy 3-y punktowej kalibracji

**Tabela nr 15** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 288,158 nm dla pozycji aksjalnej przy 3-y punktowej kalibracji

**Tabela nr 16** Granice oznaczalności dla pozycji aksjalnej w zależności od ilości wzorców zastosowanych do kalibracji

**Tabela nr 17** Dane liczbowe (reszty) dla linii analitycznej 212,412 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

**Tabela nr 18** Dane liczbowe (reszty) dla linii analitycznej 251,611 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

**Tabela nr 19** Dane liczbowe (reszty) dla linii analitycznej 288,158 nm dla pozycji aksjalnej przy 3 punktowej kalibracji

**Tabela nr 20** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 212,412 nm dla pozycji radialnej przy 3-y punktowej kalibracji

**Tabela nr 21** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 212,412 nm dla pozycji radialnej przy 3-y punktowej kalibracji

**Tabela nr 22** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 251,611 nm dla pozycji radialnej przy 3-y punktowej kalibracji

**Tabela nr 23** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 251,611 nm dla pozycji radialnej przy 3-y punktowej kalibracji

**Tabela nr 24** Zależność zliczeń w funkcji stężenia krzemu dla linii analitycznej 288,158 nm dla pozycji radialnej przy 3-y punktowej kalibracji

**Tabela nr 25** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla linii 288,158 nm dla pozycji radialnej przy 3-y punktowej kalibracji

**Tabela nr 26** Granice oznaczalności dla pozycji radialnej

**Tabela nr 27** Dane liczbowe (reszty) dla linii analitycznej 212,412 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

**Tabela nr 28** Dane liczbowe (reszty) dla linii analitycznej 251,611 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

**Tabela nr 29** Dane liczbowe (reszty) dla linii analitycznej 251,611 nm dla pozycji radialnej przy 3 punktowej kalibracji

**Tabela nr 30** Współczynniki zmienności metody ICP-OES w zależności od linii analitycznej oraz pozycji pomiarowej

**Tabela nr 31** Czulość metody ICP-OES w zależności od linii analitycznej oraz pozycji pomiarowej

**Tabela nr 32** Granica oznaczalności metody ICP-OES w zależności od linii analitycznej oraz pozycji pomiarowej

**Tabela nr 33** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 1

**Tabela nr 34** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 2

**Tabela nr 35** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 3

**Tabela nr 36** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 4

**Tabela nr 37** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 5

**Tabela nr 38** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 6

**Tabela nr 39** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 7

**Tabela nr 40** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 8

**Tabela nr 41** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 9

**Tabela nr 42** Wyniki badań dla mieszaniny reakcyjnej nr 10

**Tabela nr 43** Zestawienie wyników krzemu dla wzorca nr 6 rozcieńczonego 5-krotnie

**Tabela nr 44** Zestawienie wyników próbki rzeczywistej o zawartości krzemu ok 0,2%

**Tabela nr 45** Zestawienie wyników zawartości krzemu dla próbek rzeczywistych w metodzie ICP-OES

**Tabela nr 46** Wybrane parametry charakteryzujące precyzję metody ICP-OES

**Tabela nr 47** Wyniki zawartości krzemu w próbkach rzeczywistych wykonanych metodą ICP-OES oraz UV-VIS

**Tabela nr 48** Wyniki zawartości krzemu otrzymanych dla certyfikowanych materiałów odniesienia metodą ICP-OES

**Tabela nr 49** Wybrane parametry charakteryzujące poprawność metody ICP-OES

**Tabela nr 50** Wyniki krzemu dla certyfikowanego materiału odniesienia nr 4 z dodatkiem interferentów

**Tabela nr 51** Precyzja, poprawność i niepewność rozszerzona metody ICP-OES

**Tabela nr 52** Wybrane parametry walidacyjne charakteryzujące metodę ICP-OES  
**Tabela nr 53** Zestawienie wyników próbki rzeczywistej o zawartości krzemu ok. 0,25%  
**Tabela nr 54** Zależność absorbancji w funkcji stężenia krzemu przy długości fali 405 nm i kuwecie 1cm  
**Tabela nr 55** Przewidywane wartości zmiennej X wyznaczone z krzywej regresji dla długości fali 405 nm i kuwety 1cm  
**Tabela nr 56** Zestawienie wyników zawartości krzemu dla próbek rzeczywistych w metodzie UV-VIS  
**Tabela nr 57** Wybrane parametry charakteryzujące precyzję metody UV-VIS  
**Tabela nr 58** Wyniki zawartości krzemu otrzymanych dla certyfikowanych materiałów odniesienia metodą UV-VIS  
**Tabela nr 59** Wybrane parametry charakteryzujące poprawność metody UV-VIS  
**Tabela nr 60** Wyniki zawartości krzemu w próbkach rzeczywistych wykonanych metodą UV-VIS po mineralizacji mikrofalowej i z kwasem nadchlorowym  
**Tabela nr 61** Precyzja, poprawność i niepewność rozszerzona metody UV-VIS

## 8. Literatura

1. K.H. Wedepohl "Composition of the continental crust *Geochim.*". *Cosmochim. Acta*, 59, s.1217-1232; 1995
2. A. Bielański „Podstawy chemii nieorganicznej 2” Wydawnictwo Naukowe PWN; 2009
3. A Background to Silicon and its Applications. AZO Materials. Ch Weiss / Shutterstock; Jul 20 2001
4. D. Ch. Kim, D. U. Kim, A. R. Lee, M.-H. Cho, W.-J. Cho, J. T. Park "Hot-carrier-induced device degradation in Schottky barrier ambipolar polysilicon transistor", *Solid-State Electronics*, Volume 186; 2021
5. J. Minczewski, Z. Marczenko „Chemia analityczna 1. Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa” Wydawnictwo naukowe PWN, Wydanie szóste poprawione; 1997
6. R.S Olson. "Method of separating HF and SiF4 from HCl" The Dow Chemical Company (Midland MI 02); 1986
7. W. Szczepaniak „Metody instrumentalne w analizie chemicznej; PWN; 2012
8. B. Feist „Metody instrumentalne w praktyce” Skrypt dla studentów kierunku chemia; Uniwersytet Śląski Katowice; 2013
9. P. Paślawski "Wpływ pobierania i przygotowania próbek na miarodajność wyników badań"; *Materiały szkoleniowe CE2*; 2015
10. H. Matusiewicz „Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym” (red. Jacek Namieśnik, Wojciech Chrzanowski). Rozdział 16: Metody rozkładu próbek na mokro. Gdańsk; 2003
11. Milestone „Instrukcja obsługi MA176 SK-15”; 2020
12. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch "Podstawy chemii analitycznej 2” Wydawnictwo Naukowe PWN 2007

13. I. Jaroń "ICP-OES – optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w płazmie indukcyjnie sprzężonej. Teoria i praktyka". Materiały szkoleniowe CE2; 2017
14. A. Cygański „Metody spektroskopowe w chemii analitycznej” Wydanie IV rozszerzone Wydawnictwo WNT; 2012,2013
15. M. Dabioch „Emisyjna spektrometria optyczna”; 2019
16. M.I. Szykowska „Spektrometria mas. Rozdziały: V.I.7. Jonizacja plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP) i V.I.8. Spektrometria mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu (TOF-SIMS), Kraków, Uniwersytet Jagielloński; 2006
17. W.J. Robinson „Undergraduate Instrumental Analysis”, Marcel Dekker Inc., New York; 1995
18. E. Skrzydlewska, M. Balcerzak, R. Paślawski „Nowoczesne techniki analityczne wykorzystujące plazmę indukcyjnie sprzężoną jako źródło wzbudzenia i jonizacji” Wiadomości Chemiczne 56, 2002
19. I. Jaroń „Interferencje i źródła błędów w technice ICP-OES, ich charakterystyka i sposoby eliminacji. Sterowanie jakością w technice ICP-OES” Materiały szkoleniowe CE2; 2018
20. PN-H-04913-05:1975 “Analiza chemiczna koncentratów cynku. Oznaczanie zawartości krzemionki”
21. C.E. Adeeyinwo and K Adesina “Performance characteristic of visible spectrophotometer in Analyzing silicon” Journal of Applied Sciences 5(4), s. 3139 – 3147; 2002
22. F.A.J. Armstrong “The determination of silicate in sea water” Journals of Marine Biological Association of the United Kingdom. Vol 30 No 1 s.149 – 160; 1951,
23. G.H Jeffery, J. Basset, J. Menham, R.C. Denney “Vogel’s Textbook of quantitative chemical analysis”. 5th Edition Revised. Published by Bath Press, Avon, Great Britain. s.309-342; 1909
24. D. Rajkovic “Spectrophotometric determination of traces of silicon as molybdenum blue in uranium dioxide” Fresenius Journal of Analytical Chemistry, vol. 225, No 3, s.190 – 194; 1997
25. H.P.J. Van Dalen and L.D. Galam, “Formulation of Analytical procedures involving flame Atomic - Absorption Spectrometry” Analyst, Vol 106 s.695 – 701; 1981
26. M. Kozak Instytut Nafty i Gazu „Oznaczanie krzemu w produktach naftowych techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej zgodnie z normą ISO 10478:1994” Nafta-Gaz, nr 10, s. 779–787; 2013
27. J. Łukasiak, K. Czarnobaj „Ocena przydatności metody kolorymetrycznej opartej na reakcji tworzenia błękitu krzemomolibdenowego do oznaczania krzemionki w tłuszczach utwardzanych” PZH, 53, NR 3, s.259–265; 2002
28. J. K Mondal. and D. Kundun “Spectrometric determination of trace silica in water after enrichment on polyurethane foam and complexation with Rhodamine B” EJAC, Eurasian J.Anal chemistry. 4(1) s.46 – 52; 2009
29. N.N. Okorie, I.M. Momoh, C.E. Adeeyinwo “Molybdenum blue method determination of silicon in amorphous silica” ACTA TEHNICA CORVINIENSIS – Bulletin of Engineering Tome VIII; 2015
30. Z. Marczenko, M. Balcerzak: Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej, red. Galus M., PWN, Warszawa, s.253–258; 1998

31. P.G Lim. "Total silica Analysis using a double beam Atomic Absorption Spectrophotometer" *Proceedings World Geothermal Congress, Anatoly, Turkey; 2005*
32. R.L. Fox, J.A. Silva, D.L. Plucknett, D.Y. Teranish Soluble and total silicon in sugarcane Plant Soil, 30, s.81-91 ; 1969
33. C.L. Elliot, G.H. Snyder "Autoclave-induced digestion for the colorimetric determination of silicon in rice straw" *J. Agric. Food Chem.*, 39, s.1118-1119; 1991
34. J.A. Nóbrega, G.L. Donati "Microwave-assisted sample preparation for spectrochemistry" R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, Chichester; 2011
35. D.L. Rocha, A.D. Batista, F.R.P. Rocha, G.L. Donati, J.A. Nóbrega "Greening sample preparation in inorganic analysis" *Trends Anal. Chem.*, 45, s. 79-92; 2013
36. L. Qi, J. Hu, D.C. Gregoire "Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry" *Talanta*, 51, s.507-513; 2000
37. S.L. Wu, Y.H. Zhao, X.B. Feng, A. Wittmeier "Application of inductively coupled plasma mass spectrometry for total metal determination in silicon containing solid samples using the microwave-assisted nitric acid-hydrofluoric acid-hydrogen peroxide-boric acid digestion system *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, s. 287-296; 1996
38. W. Zhang, Z. Hu, Y. Liu, L. Chen, H. Chen, M. Li, L. Zhao, S. Hu, S. Gao "Reassessment of HF/HNO<sub>3</sub> decomposition capability in the high-pressure digestion of felsic rocks for multi-element determination by ICP-MS" *Geostand. Geoanal. Res.*, 36, s.271-289; 2012
39. J. Aldabe, C. Santamaría, D. Elustondo, E. Lasheras, J.M. Santamaría "Application of microwave digestion and ICP-MS to simultaneous analysis of major and trace elements in aerosol samples collected on quartz filters" *Anal. Methods*, 5, s.554-559; 2013
40. A. Tsolakidou, J. Buxeda i Garrigosa, V. Kilikoglou "Assessment of dissolution techniques for the analysis of ceramic samples by plasma spectrometry" *Anal. Chim. Acta*, 474, s.177-188; 2002
41. S. Chen, X. Wang, Y. Niu, P. Sun, M. Duan, Y. Xiao, P. Guo, H. Gong, G. Wang, Q. Xue "Simple and cost-effective methods for precise analysis of trace element abundances in geological materials with ICP-MS" *Sci. Bull.*, 62, s.277-289; 2017
42. R. Parijat, B. Vysetti, A. Kumar "Manavalan Satyanarayanan and Thota Gnaneshwar Rao, New REE and trace element data on two kimberlitic reference materials by ICP-MS" *Geostand. Geoanal. Res.*, 31, s.261-273; 2007
43. K.M.Quigleya, A.G.Althoffb, G.L.Donat "Inductively coupled plasma optical emission spectrometry as a reference method for silicon estimation by near infrared spectroscopy and potential application to global-scale studies of plant chemistry" *Microchemical Journal* Volume 129, , s.231-235; November 2016
44. J. Wang, N. Topham, C.Y. Wu "Determination of silica coating efficiency on metal particles using multiple digestion methods" *Talanta*, 85, s.2655-2661; 2011
45. X. Feng, S. Wu, A. Wharmby, A. Wittmeier "Microwave digestion of plant and grain standard reference materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by



- inductively coupled plasma mass spectrometry*” *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, s.939-946; 1999
46. A.G. Coedo, M.T. Dorado, I. Padilla, F.J. Alguacil *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, “Use of boric acid to improve the microwave-assisted dissolution process to determine fluoride forming elements in steels by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry” 13, s. 1193; 1998
  47. K. Swami, C.D. Judd, J. Orsini, K.X. Yang, L. Husain, L. Fres *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, “Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements” 369, s.63; 2001
  48. M. Krachler, C. Mohl, H. Emons, W. Shotyk *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* “Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS” 17, s.844; 2002
  49. E.C. Vieira, M.Y. Kamogawa, S.G. Lemos, J.D. Nobrega, A.R.D. Nogueira *Rev. Brasil. Cien. Solo*, “Microwave-assisted decomposition of soil samples: strategies to avoid formation of insoluble fluoride salts”, 29, s.547; 2005
  50. J. Sucharová, I. Suchara, *Analytica Chimica Acta*, “Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures” Volume 576, Issue 2, , s.163-176; 25 August 2006
  51. S. Hauptkorn, J. Pavel, H. Seltner “Determination of silicon in biological samples by ICP-OES after non-oxidative decomposition under alkaline conditions”. *Fresenius J Anal Chem*;370, s.246–250; 2001
  52. F. Liang; H. Zhang, Q. Jin, D. Zhang, Y. Lei “Use of microwave plasma torch atomic emission spectrometry for the determination of silicon” *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 357(4), s.384-388; 1997
  53. M. Lopez, A. Molinero, A.Morales, A. Villareal, J.R. Castillo “Gaseous sample introduction for the determination of silicon by ICP-AES” *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 358(5), s.599-603; 1997
  54. Y. Danzaki “Determination of silicon in high silicon-nickel alloys by ICP-AES after dissolving in nitric-hydrofluoric acids” *Fresenius' journal of analytical chemistry*. 348(12); 1994
  55. A.Krushevska, , R.M. Barnes “Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of aluminium, barium, silicon, strontium and titanium in food after sample fusion” *The Analyst*, 119(1); s.131-134); 1994,
  56. A. Meyer, M. Friess, R. Riedel, M. Harris, E. Jacob & G. Tölg, G. Kaiser “Critical comparison of ICP-OES, XRF and fluorine volatilization-FTIR spectrometry for the reliable determination of the silicon main constituent in ceramic materials”, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* volume 352, s.318–326; 1995
  57. Ch.-F. Wang, F.-H. Tu, S.-L. Jeng & Ch.-J. Chin “The determination of silicon in airborne particulate matter by XRF and LA-ICP-MS” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* volume 242, s. 97–103; 1999

58. A.F. Shoukry, Y.M Issa, R.A Farghaly, M. Grasserbauer, H. Puxbaum, J. Rendl "Determination of silicon using electrothermal Zeeman atomic absorption spectrometry in presence of some transition metals as modifiers" *Fresenius' journal of analytical chemistry*. 360(6),s.650-653; 1998
59. M. Taddia, G. Clauser "Indirect atomic absorption spectrometric determination of silicon in gallium arsenide using an amplification reaction" *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* volume 345, s.575–578; 1993
60. H. Minami, T. Yoshida, K. Okutsu, Q. Zhang, S. Inoue, I. Atsuya "Direct determination of silicon in powdered aluminium oxide by use of slurry sampling with in situ fusion graphite-furnace atomic-absorption spectrometry" *Colloquium Solid Sampling Spectrometry Fresenius' journal of analytical chemistry*. 370(7), s.855-859; 2001
61. W. Boschetti, L.M.G. Dalagnol, M. Dullius, A.V. Zmozinski, E.M. Becker, M.G.R. Vale, J.B. de Andrade "Determination of silicon in plant materials using direct solid sample analysis with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry" *Microchemical Journal* Volume 124, , s.380-385; January 2016
62. F.V. Nakadia, C. Prodanova, W. Boschetti, M.G.R. Valea, B. Welzb, J. B. de Andrade "Determination of silicon in biomass and products of pyrolysis process via high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry" *Talanta* Volume 179, s.828-835; 1 March 2018
63. G. Dravecz, L. Bencs , D. Beke, A.Gali "Determination of silicon and aluminum in silicon carbide nanocrystals by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry" *Talanta* Volume 147, s.271-275; 15 January 2016
64. G. Statts "Production of reference material: determination of iron and silicon in certified reference iron ore samples by X-ray fluorescence (XRF) with high accuracy" *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*. 327(7), s.684-689; 1987
65. M.B.B. Guerra, A. Adame, E. de Almeida, M.A.S. Brasil, C.E.G.R. Schaefer and F.J. Krug "Determination of K, Ca, S and Si in Fresh Sugar Cane Leaves by Handheld Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry" *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 29, No. 5, s.1086-1093, 2018
66. PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 "Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących"
67. S. Żebrowska-Łucyk „Testy statystyczne w pracach laboratoryjnych: zastosowania, kryteria doboru, reguły wnioskowania i interpretacja wyników” *Materiały szkoleniowe POLLAB*; 2017
68. D.B. Rorabacher, *Statistical Treatment for Rejection of Deviant Values: Critical Values of Dixon's "Q" Parameter and Related Subrange Ratios at the 95% Confidence Level* *Anal. Chem*, 63, s.139-146, 1991
69. [http://beta.chem.uw.edu.pl/stat/e-stat/test/pomoc/test\\_gruby.php?menu\\_item=test\\_gruby](http://beta.chem.uw.edu.pl/stat/e-stat/test/pomoc/test_gruby.php?menu_item=test_gruby)
70. [www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda35h.htm](http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda35h.htm)
71. M. Dobecki „Zapewnienie jakości analiz chemicznych”. *Poradnik dla laboratoriów Państwowej Inspekcji Sanitarnej. Instytut Medycyny Pracy im. Prof. Nofera w Łodzi*; 2004

72. PN-ISO 8466-1:2003 „Jakość wody -- Kalibracja i ocena metod analitycznych oraz szacowanie ich charakterystyk -- Część 1: Statystyczna ocena liniowej funkcji kalibracji”
73. J. Tabara „Krzywa kalibracyjna liniowa a wzorcowanie/kalibracja wyposażenia pomiarowego w odniesieniu do wymagań dokumentu DA-06 – warsztaty”; Materiały szkoleniowe CE2, 2014
74. F.C. DeLucia, A.C. Samuels, R.S. Harmon, R.A. Walters, K.L. McNesby, A. LaPointe, R.J. Winkel, A.W. Miziolek „Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection *IEEE Sens. J.*, 5, s.681-689; 2005
75. L. Huber “Validation and qualification in analytical laboratories”. Interpharm Press, Inc; 1999
76. L. Huber „Dobra praktyka laboratoryjna w analizie instrumentalnej” Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska. Warszawa; 1997
77. E. Bulska “Metrologia chemiczna”; MALAMUT; 2008
78. A. Wiśniewska „Realizacja procesu weryfikacji / walidacji metod badawczych zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 w praktyce chemicznego Laboratorium badawczego”; Materiały szkoleniowe MS Edu; 2021
79. K. Pyrżyńska: *Analyst*, 121, 77R; 1996
80. I. Rehana, M.A. Gondalb, K. Rehanac „Determination of lead content in drilling fueled soil using laser induced spectral analysis and its cross validation using ICP/OES method” *Talanta Volume* 182, s.443-449; 15 May 2018,
81. A.D Mc Naught, A Wilkinson IUPAC “Compendium of Chemical Technology” Blackwell Science; 1997
82. T.L. Thiem, R.H. Salter, J.A. Gardner “Quantitative simultaneous elemental determinations in alloys using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in an ultra-high vacuum *Appl. Spectrosc.*, 48, s.58-64; 1994
83. PKN-ISO/IEC Guide 99:2010 „Międzynarodowy słownik metrologii -- Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM)”
84. A. Sierzputowski “Niepewność metod w laboratorium chemicznym” Materiały szkoleniowe CE2; 2008
85. PN-ISO 5725-1:2002 „Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów -- Część 1: Ogólne zasady i definicje”
86. M. Thomson, S.L.R. Ellison, R. Wood “Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis” IUPAC Technical Report, *Pure and Applied Chemistry*, s.835-855; 2002
87. B. Everitt, *Cambridge Dictionary of Statistics*. Cambridge, Wielka Brytania Nowy Jork: Cambridge University Press. ISBN 978-0521593465; 1998
88. ICH Topic Q 2 (R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology “Note for guidance on validation of analytical procedures (CPMP/ICH/381/95)”; 1995
89. S. Żebrowska-Łucyk „Statystyczne metody analizy danych w PT/ILC wg norm ISO 17043, ISO 5725 oraz ISO 13528:2015 – przegląd i charakterystyka z przykładami stosowania” Materiały szkoleniowe POLLAB; 2017

90. P. Konieczka, J. Namieśnik: [Rozdział] 8. Walidacja procedur analitycznych// Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych/ ed. red. P. Konieczka, J. Namieśnik. Warszawa: WNT, s.225-300; 2007
91. J. Iqbal, W. A. Carney, S. LaCaze, and C.S. Theegala, "Metals Determination in Biodiesel (B100) by ICP-OES with Microwave Assisted Acid Digestion," *Open Anal. Chem. J.*, Vol. 4, no. 1, s.18–26; May 2010
92. W. Addis and A Abebaw, "Determination of heavy metal concentration in soils used for cultivation of *Allium sativum* L. (garlic) in East Gojjam Zone, Amhara Region, Ethiopia," *Cogent Chem.*, vol. 0, no. 0; Dec. 2017
93. IS-01/PS-16 wyd. 1 z 30.04.2019 „Charakterystyki robocze metody analitycznej” – dokument wewnętrzny ZGH „BOLESŁAW” S.A.
94. Wyrażanie niepewności pomiaru, Przewodnik, GUM, 1999
95. V.J. Barwick, S.L.R. Ellison "Protokół for uncertainty evaluation from validation"; VAM; January 2000
96. W. Hyk „Strategie szacowania niepewności pomiaru – warsztaty dla zaawansowanych”, Materiały szkoleniowe POLLAB; 2018
97. W. Hyk „Szacowanie niepewności pomiaru z uwzględnieniem etapu pobierania próbek”; Materiały szkoleniowe POLLAB, 2019
98. Milestone application note for acid digestion SK-Geochemistry-018
99. Milestone application note for acid digestion SK-Industrial-005
100. EPA Method 3052 "Microvave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices" revision 0; 1996
101. ISO 15202-2:2020 "Workplace air — Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry — Part 2: Sample preparation"
102. PN-EN 11885:2009 „Jakość wody -- Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES)"
103. Ilba E. Kasprzyk G.P. „Wykorzystanie przedziału ufności krzywej kalibracyjnej do oszacowania granicy wykrywalności i oznaczalności miedzi w metodzie FAAS" *JCEEA*, t. XXXII, z. 62 (3/II/15), s.123-138; lipiec-wrzesień 2015
104. Eurachem / CITAC Guide „Quantifying uncertainty in analytical measurement" 3<sup>rd</sup> Edition; 2012
105. Hyk W., Stojek Z. "Analiza statystyczna w Laboratorium", PWN, 2016
106. P. Schramel, I. Wendler, G. Knapp "Total digestion of silicate containing matrices (plants, soil, sludges) using a pressure ashing device with PFA-vessels" *Fresenius J. Anal. Chem.*; 1996
107. R.H. Carter "Solubilities of Some Inorganic Fluorides in Water at 25<sup>0</sup>C" *Ind. Eng. Chem.*; 1928
108. M. Dobecki „Zapewnienie jakości analiz chemicznych" Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera; 1998
109. Nordtest Report TR 537 "Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories"; 2003

110. CHEM/CITAC (2000) Przewodnik. „Wyrażanie niepewności pomiaru analitycznego”. Biuletyn Informacyjny POLLAB; 2002
111. NMKL Report No 8 “Quality assurance principles for chemical food laboratories”. Nordic Council of Ministers. Copenhagen, 48E; Nord 1990
112. ISO TS 21748:2002 „Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation”
113. A. Wasik „Chemia środowiska. Oznaczanie fosforanów w wodach powierzchniowych metodą spektrofotometryczną”; 2013