

Badanie biegłości w laboratoriach chemicznych polskich urzędów probierczych w programie Round Robin

Proficiency testing in chemical laboratories of Polish assay offices at the Round Robin program

Aleksandra Górkiewicz-Malina, Paweł Kowalówka
Okręgowy Urząd Probierczy w Krakowie

Tematem artykułu jest porównanie i ocena wyników badań uzyskanych przez laboratoria chemiczne krajowych urzędów probierczych, uczestniczących w dwóch edycjach (2020 oraz 2021) międzynarodowego programu badań biegłości Round Robin, w zakresie badania zawartości metali szlachetnych w stopach jubilerskich. Przeprowadzone badania biegłości obejmowały analizę próbek testowych techniką spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej oraz metodami chemicznymi, w oparciu o które krajowe urzędy probiercze ustalają próby stopów jubilerskich i podejmują decyzje o umieszczeniu cech probierczych na wyrobach z metali szlachetnych. Stopy złota, srebra oraz platyny zostały zbadane przez laboratoria chemiczne okręgowych urzędów probierczych w Krakowie i w Warszawie oraz ich wydziałów zamiejscowych.

The main topic of this article is comparison and evaluation of test results obtained by chemical laboratories of national assay offices participating in two editions (2020 and 2021) of Round Robin proficiency testing program on testing of precious metals concentrations in jewelry alloys. The conducted proficiency testing covered analyses of test samples using X-ray fluorescence spectrometry technique and chemical methods, used by national assay offices to determine fineness of jewelry alloys and make decisions on hallmarking of precious metal articles. The gold, silver and platinum alloys were tested by chemical laboratories of Regional Assay Offices in Krakow and Warsaw and their Local Branch.

Słowa kluczowe: badania biegłości, stopy jubilerskie, technika spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej
Keywords: : proficiency testing, jewelry alloys, X-ray fluorescence spectrometry technique

Wprowadzenie

Członkostwo Polski w Konwencji o kontroli i cechowaniu wyrobów z metali szlachetnych daje możliwość udziału w od lat prowadzonym programie badania biegłości Round Robin (RR), organizowanym przez Stałą Grupę Techniczną (STG), funkcjonującą przy Stałym Komitecie (SC) Konwencji. Służy on do monitorowania kompetencji urzędów probierczych, które posługują się wspólnym znakiem kontroli (CCM). Do testów przekazywane są urzędowi probierczemu stopy specjalnie wykonane na zlecenie organizatora badań biegłości. Próbkę stopów złota i srebra są przedmiotem badań corocznie, natomiast próbki stopów platyny i palladu badane są co najmniej raz na 5 lat. Każda edycja programu obejmuje badanie próbek tego samego stopu w pierwszym etapie metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej, a następnie metodami chemicznymi. Próbkę do analizy chemicznej udostępniane są uczestnikom dopiero po przekazaniu organizatorowi wyników pomiarów próbek metodą XRF.

Uczestnicy programu Round Robin

Udział w programie badań Round Robin jest obligatoryjny dla urzędów probierczych państw członkowskich Konwencji, co upoważnia je do umieszczania CCM na badanych wyrobach, natomiast dla obserwatorów oraz gości z innych państw, niebędących członkami Konwencji (ponad 40 % uczestników), jest dobrowolny.

W tab. 1 zamieszczono informacje o liczbie uczestników w poszczególnych seriach badań. Zauważyć można, że np. w RR47 (2020) liczba laboratoriów, w przypadku polskich urzędów probierczych, stanowi 28,5 % w odniesieniu do członków Konwencji i 15 % w odniesieniu do liczby wszystkich uczestników programu. Dane te dotyczą badań analitycznych.

Do 2019 r. w międzynarodowym programie porównań międzylaboratoryjnych RR brały udział wyłącznie laboratoria chemiczne okręgowych urzędów probierczych z Krakowa i Warszawy. Ich udział w programie obejmował zarówno badania z zastosowaniem metody spektrometrii

Tab. 1. Liczba uczestników programów badawczych

| | 2020 | | | | | | 2021 | | | | | | | | |
|-------------------|----------|-----------|--------------------|----------|-----------|--------------------|----------|-----------|--------------------|----------|-----------|--------------------|----------|-----------|--------------------|
| | RR47: Au | | | RR48: Ag | | | RR49: Au | | | RR50: Ag | | | RR51: Pt | | |
| | Polska | Konwencja | Wszyscy uczestnicy | Polska | Konwencja | Wszyscy uczestnicy | Polska | Konwencja | Wszyscy uczestnicy | Polska | Konwencja | Wszyscy uczestnicy | Polska | Konwencja | Wszyscy uczestnicy |
| Analiza chemiczna | 10 | 35 | 67 | 10 | 34 | 65 | 10 | 35 | 65 | 10 | 34 | 61 | 1 | 12 | 27 |
| XRF | 2 | 36 | 62 | 2 | 36 | 60 | 2 | 34 | 58 | 2 | 34 | 58 | 2 | 30 | 53 |

fluorescencji rentgenowskiej XRF, jak również badań analitycznych, obligatoryjnych dla złota i srebra.

Od 2020 r. obowiązkiem wykonywania badań stopów złota i srebra metodami analitycznymi zostały również objęte wszystkie laboratoria chemiczne wydziałów zamiejscowych przy okręgowych urzędach probierczych w Krakowie i w Warszawie. Przyczyną była konieczność sprawdzenia poprawności uzyskiwanych przez nie wyników badań, gdyż wszystkie te wydziały mają uprawnienia do umieszczania CCM na zbadanych wyrobach ze stopów metali szlachetnych.

Warianty składu stopów w programie Round Robin w latach 2020 i 2021

Do badań wykonywanych w pięciu prowadzonych w tym okresie programach wytypowano następujące stopy metali szlachetnych:

edycja 2020

- RR 47 – czteroskładnikowy stop złota (Au-Ag-Cu-Zn),
- RR 48 – trójskładnikowy stop srebra (Ag-Cu-Zn),

edycja 2021

- RR 49 – trójskładnikowy stop złota (Au-Ag-Cu),
- RR 50 – dwuskładnikowy stop srebra (Ag-Cu),
- RR 51 – dwuskładnikowy stop platyny (Pt-Cu).

Procentowe zawartości zarówno składnika podstawowego, jak również dodatków stopowych zamieszczono w tab. 2.

Kryteria oceny wyników

Podstawą oceny wyników uzyskanych przez uczestników jest wielkość różnicy pomiędzy uzyskanym wynikiem oznaczenia zawartości składnika głównego a wartością przypisaną badanej próbki. Do tego celu używany jest parametr z-score, zdefiniowany jako:

$$z = (x - x_{pt})/\sigma_{pt} \quad (1)$$

gdzie:

x – wynik uczestnika (średnia arytmetyczna z 4 indywidualnych wyników),

x_{pt} – wartość przypisana,

σ_{pt} – odchylenie standardowe do oceny biegłości (SDPA).

Wartość przypisana wyznaczana jest jako konsensus wyników uczestników uzyskanych na drodze analizy chemicznej danego stopu. Odchylenie standardowe do oceny biegłości wyznaczane jest na podstawie rozrzutu wyników uczestników w danej rundzie. Obie wartości obliczane są za pomocą odpornych metod statystycznych (Algorytm A według normy ISO 13528).

Tab. 2. Skład chemiczny badanych stopów w poszczególnych edycjach

| RR | Metal szlachetny | Zawartość w stopie ‰ | Pozostałe składniki ‰ |
|----|------------------|----------------------|--------------------------|
| 47 | Au | 586,22 | Ag: 100; Cu: 235; Zn: 80 |
| 48 | Ag | 925,65 | Cu: 45; Zn: 30 |
| 49 | Au | 749,92 | Ag: 220,29; Cu: 30 |
| 50 | Ag | 899,92 | Cu: 100,08 |
| 51 | Pt | 949,86 | Cu: 50,08 |

Tab. 3. Interpretacja wyników badania biegłości na podstawie parametru z-score

| z-score | Ocena | Oczekiwana reakcja |
|------------------|----------------------------|---------------------|
| $ z \leq 2$ | wynik satysfakcjonujący | dalszy monitoring |
| $2 < z \leq 3$ | wynik wątpliwy | sygnał ostrzegawczy |
| $ z > 3$ | wynik niesatysfakcjonujący | wymagane działanie |

W programie Round Robin oceniana jest także wewnętrzzlaboratoryjna powtarzalność uzyskanych wyników. Dla każdego zbioru indywidualnych wyników obliczane jest odchylenie standardowe oraz wariancja. Uzyskanie odchylenia standardowego wyższego od wartości σ_{pt} traktowane jest jako sygnał ostrzegawczy, wymagający podjęcia stosownych działań zapobiegawczych.

Niezależnie od jednakowych procedur i instrukcji stosowanych przez wszystkie urzędy probiercze w Polsce w zakresie oznaczania zawartości metali szlachetnych w stopach, istnieje ryzyko przekroczenia dopuszczalnej granicy błędów, co może skutkować uzyskaniem wyniku badania nieodpowiadającego rzeczywistej próbie stopu. Międzynarodowy program badań biegłości umożliwia zatem regularną kontrolę, pozwalającą na wyeliminowanie przyczyn skutkujących powstawaniem rozbieżności pomiędzy uzyskanym wynikiem oraz wartością prawdziwą.

Metoda spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF)

Jedną z metod badania zawartości metali szlachetnych w ich stopach jest metoda fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Jest to analiza ilościowo-jakościowa. W oparciu o uzyskane zapisy można określić nie tylko zawartość procentową metalu szlachetnego w stopie, ale również zawartość występujących w nim dodatków stopowych. Jest to metoda nieniszcząca, wymagająca jedynie odpowiedniego przygotowania (oczyszczenia) badanej powierzchni.

Wywołane oddziaływaniem wiązki fotonów promieniowania rentgenowskiego z atomami próbki zjawisko fluorescencji jest źródłem promieniowania wtórnego, rejestrowanego przez detektor. Zapis powstałego widma jest wykresem zliczeń fotonów na jednostkę czasu w funkcji ich energii. Charakterystyczne dla każdego pierwiastka układy linii umożliwiają identyfikację składników stopu, natomiast wzajemny stosunek ich intensywności stanowi podstawę analizy ilościowej. Dokładność tej metody uzależniona jest od klasy stosowanych spektrometrów fluorescencji rentgenowskiej, ich wyposażenia oraz możliwości kalibracji.

Dzięki przeprowadzonemu wspólnemu przetargowi udało się zakupić dla wszystkich urzędów probierczych w kraju spektrometry Fischerscope X-RAY XAN 250, co umożliwia dokonywanie pomiarów na porównywalnej aparaturze i przy identycznym oprogramowaniu.

Aktualnie, w badaniach XRF na ww. spektrometrach dla próbek złota, srebra i platyny (RR 47, 48, 49, 50 i 51) uczestniczą tylko okręgowe urzędy probiercze w Krakowie i w Warszawie. Polskie urzędy probiercze umieszczają CCM tylko po zbadaniu wyrobów metodami analitycznymi, więc udział wydziałów zamiejscowych w badaniach przeprowadzanych metodą XRF nie jest obowiązkowy.



Rys. 1. Spektrometr fluorescencji rentgenowskiej Fischerscope – Ray XAN 250

Metoda kupelacyjna – stopy złota

Do oznaczania zawartości złota w jego stopach stosowana jest obligatoryjnie metoda kupelacyjna (metoda ogniowa), zgodnie z obowiązującą normą PN-EN ISO 11426. Jest to metoda wymagająca pobrania próbki wyrobu, co wiąże się z jego zniszczeniem.

Kupelacja jest metodą wagową, aktualnie uważaną za najdokładniejszą z metod przy podejmowaniu decyzji o próbce dla stopów złota. Polega ona na stapianiu badanej próbki z ołowiem oraz dodatkiem srebra (inkwartażacja), w atmosferze utleniającej, w piecu oporowym. Znajdujące się w stopie złota metale nieszlachetne (Cu, Pb, Ni i szereg innych pierwiastków) ulegają utlenieniu i wsiąkają w porowaty tygiel magnezytowy (kupelka). Tak oczyszczone ziarno, zawierające złoto i srebro, poddawane jest obróbce mechanicznej, a następnie wygotowaniu w rozcieńczonym kwasie azotowym (33 %, a następnie 49 %). Oddzielone w taki sposób czyste złoto – po przepłukaniu wodą destylowaną oraz wyżarzeniu – jest ważone. Jego masa odnieszona jest do początkowej masy odważki analitycznej, co umożliwia ustalenie próby stopu. Dokładność



Rys. 2. Piec kupelacyjny do analizy stopów złota (metoda ogniowa)

uzyskiwanych wyników uzależniona jest od wielu czynników zarówno od sposobu przygotowania próbki, jak również od przebiegu kolejnych etapów badania metodą kupelacji.

Metoda potencjometrycznego miareczkowania – stopy srebra

Do badania stopów srebra stosowana jest obligatoryjnie metoda potencjometryczna, zgodnie z normą ISO 11427. Jest to również metoda niszcząca, która polega na miareczkowaniu roztworzonej w rozcieńczonym kwasie azotowym (33 %) próbki stopu srebra roztworem bromku potasu, podczas którego zachodzi reakcja strącania nierozpuszczalnego w wodzie bromku srebra. Proces kontrolowany jest przy użyciu kombinowanej elektrody srebrowej, której wskazania zależą od aktualnego stężenia jonów srebrowych w badanym roztworze. Na podstawie przebiegu krzywej mierzonego napięcia w funkcji objętości dodanego titrantu, znajomości jego miana oraz masy odważki analitycznej, wyznacza się próbę stopu.

W laboratoriach krajowych urzędów probierczych oznaczenia tą metodą wykonuje się przy użyciu zestawów do automatycznego miareczkowania potencjometrycznego Mettler Toledo lub Metrohm.



Rys. 3. Potencjometr z automatycznym podajnikiem próbek do analizy stopów srebra firmy Mettler Toledo

Metoda spektrometrii emisji optycznej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) – stopy platyny i palladu

Do oznaczania zawartości platyny oraz palladu w ich stopach jubilerskich wykorzystuje się w Laboratorium Analiz Chemicznych OUP w Warszawie technikę ICP-OES. Awaria aparatury uniemożliwia obecnie wykonywanie analiz z zastosowaniem tej metody. Metoda polega na porównaniu intensywności wybranych linii emisyjnych składnika

głównego próbki z liniami próbki o znanym stężeniu, przy wykorzystaniu itru jako wzorca wewnętrznego. Roztworzoną i odpowiednio rozcieńczoną próbkę analityczną wprowadza się przy użyciu pompy perystaltycznej, poprzez nebulizer, do plazmy argonowej, gdzie następuje jonizacja atomów próbki. W wyniku rekombinacji elektronów powstaje emisja światła o długościach fali charakterystycznych dla pierwiastków obecnych w próbce. Uzyskane widmo jest układem linii, których intensywność jest proporcjonalna do zawartości składników w próbce badanego stopu, co jest podstawą analizy ilościowej wykonywanej tą metodą.

Zestawienie wyników badań stopów złota, srebra i platyny w programie Round Robin – edycja 2020 i 2021

Wyniki oznaczeń zawartości metali szlachetnych w próbkach badanych w poszczególnych rundach programu, wraz z wartościami parametru z-score, przedstawiono w tab. 4–12.

Wyniki badań stopów złota – metoda kupelacyjna

W badaniu stopu złota RR 47 (edycja 2020) metodą kupelacyjną dziewięć na dziesięć laboratoriów należących do polskich urzędów probierczych uzyskało satysfakcjonujące wyniki. Analiza przyczyn uzyskania niesatysfakcjonującego wyniku ($z = -3,05$) przez laboratorium w Częstochowie (tab. 4) ujawniła problemy z piecem kupelacyjnym. Podjęto skuteczne działania w celu ich eliminacji. Laboratorium we Wrocławiu, pomimo poprawnego wyniku oznaczenia, uzyskało niezadowalający poziom precyzji, co zostało potraktowane jako sygnał ostrzegawczy.

W edycji 2021 wszystkie laboratoria polskiej administracji probierczej, uczestniczące w badaniu biegłości w zakresie oznaczania zawartości złota metodą kupelacyjną, uzyskały satysfakcjonujące wyniki. Jedynie powtarzalność indywidualnych wyników laboratorium w Gdańsku była słabsza od odtwarzalności międzylaboratoryjnej w rundzie (tab. 5). W tym przypadku należy mieć jednak na uwadze wyjątkowo niski rozrzut wyników uczestników badania – precyzja wyników gdańskiego laboratorium nadal mieści się poniżej progu wymaganej powtarzalności zdefiniowanej w normie ISO 11426 (0,5 ‰). Tak wysoka odtwarzalność wyników jest najprawdopodobniej spowodowana zastosowaniem w rundzie klasycznego, trójskładnikowego stopu złota.

Wyniki badań stopów złota – metoda XRF

Reprezentujące polską administrację probierczą w zakresie badań próbek stopów złota techniką XRF laboratoria OUP w Krakowie i w Warszawie uzyskały wyniki

Tab. 4. Wyniki RR 47 – analiza chemiczna stopu złota,
 $x_{pt} = 586,23\%$, $\sigma_{pt} = 0,37$

| Wydział OUP | Nr | Wynik 1 | Wynik 2 | Wynik 3 | Wynik 4 | Średnia | s | z-score |
|-------------|----|---------|---------|---------|---------|---------------|------|--------------|
| Kraków | 1 | 585,9 | 585,9 | 585,7 | 585,7 | 585,80 | 0,12 | -1,16 |
| Warszawa | 2 | 586,4 | 586,4 | 586,1 | 586,1 | 586,25 | 0,17 | 0,05 |
| Białystok | 3 | 586,3 | 586,4 | 586,4 | 586,4 | 586,38 | 0,05 | 0,39 |
| Łódź | 4 | 586,2 | 586,6 | 586,6 | 586,7 | 586,53 | 0,22 | 0,80 |
| Bydgoszcz | 5 | 586,0 | 586,3 | 586,3 | 586,5 | 586,28 | 0,21 | 0,12 |
| Gdańsk | 6 | 586,8 | 586,8 | 586,7 | 586,8 | 586,78 | 0,05 | 1,47 |
| Chorzów | 7 | 586,2 | 586,1 | 586,4 | 586,5 | 586,30 | 0,18 | 0,19 |
| Częstochowa | 8 | 585,7 | 585,0 | 585,0 | 584,7 | 585,10 | 0,42 | -3,05 |
| Poznań | 9 | 586,5 | 586,5 | 586,4 | 586,5 | 586,48 | 0,05 | 0,66 |
| Wrocław | 10 | 586,0 | 586,7 | 586,3 | 586,9 | 586,48 | 0,40 | 0,66 |

Tab. 5. Wyniki RR 49 – analiza chemiczna stopu złota,
 $x_{pt} = 749,99\%$, $\sigma_{pt} = 0,14$

| Wydział OUP | Nr | Wynik 1 | Wynik 2 | Wynik 3 | Wynik 4 | Średnia | s | z-score |
|-------------|----|---------|---------|---------|---------|---------------|------|--------------|
| Kraków | 1 | 750,0 | 749,9 | 750,0 | 750,1 | 750,00 | 0,08 | 0,07 |
| Warszawa | 2 | 750,0 | 750,1 | 750,0 | 750,0 | 750,03 | 0,05 | 0,25 |
| Białystok | 3 | 749,8 | 749,8 | 749,9 | 750,0 | 749,88 | 0,10 | -0,82 |
| Łódź | 4 | 750,1 | 749,9 | 749,9 | 750,1 | 750,00 | 0,12 | 0,07 |
| Bydgoszcz | 5 | 749,8 | 749,9 | 750,0 | 750,1 | 749,95 | 0,13 | -0,29 |
| Gdańsk | 6 | 749,9 | 749,9 | 750,1 | 750,2 | 750,03 | 0,15 | 0,25 |
| Chorzów | 7 | 750,1 | 750,1 | 750,3 | 750,3 | 750,20 | 0,12 | 1,5 |
| Częstochowa | 8 | 749,9 | 750,1 | 750,1 | 750,2 | 750,08 | 0,13 | 0,61 |
| Poznań | 9 | 750,0 | 750,0 | 750,0 | 750,0 | 750,00 | 0,00 | 0,07 |
| Wrocław | 10 | 750,1 | 749,9 | 750,0 | 750,1 | 750,03 | 0,10 | 0,25 |

Tab. 6. Wyniki RR 47 – analiza XRF stopu złota,
 $x_{pt} = 586,23\%$, $\sigma_{pt} = 1,99$

| Wydział OUP | Nr | Wynik 1 | Wynik 2 | Wynik 3 | Wynik 4 | Średnia | s | z-score |
|-------------|----|---------|---------|---------|---------|---------------|------|--------------|
| Kraków | 1 | 585,8 | 585,7 | 586,1 | 586,0 | 585,90 | 0,18 | -0,17 |
| Warszawa | 2 | 586,8 | 586,3 | 586,9 | 587,1 | 586,78 | 0,34 | 0,27 |

Tab. 7. Wyniki RR 49 – analiza XRF stopu złota,
 $x_{pt} = 749,99\%$, $\sigma_{pt} = 0,97$

| Wydział OUP | Nr | Wynik 1 | Wynik 2 | Wynik 3 | Wynik 4 | Średnia | s | z-score |
|-------------|----|---------|---------|---------|---------|--------------|------|-------------|
| Kraków | 1 | 750,1 | 750,6 | 750,7 | 750,6 | 750,5 | 0,27 | 0,53 |
| Warszawa | 2 | 750,0 | 751,3 | 749,5 | 750,0 | 750,2 | 0,77 | 0,22 |

satisfakcjonujące w obu rundach. Należy zwrócić także uwagę na bardzo wysoką precyzję wyników OUP, charakteryzujących się dokładnością i powtarzalnością. Dokładność i precyzja pomiarów metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF) dla stopów złota oraz

srebra jest na ogół znacznie gorsza w porównaniu z wynikami uzyskanymi metodami chemicznymi. W tym przypadku uzyskane wyniki są na niemal porównywalnym poziomie.

Tab. 8. Wyniki RR 48 – analiza chemiczna stopu srebra,
 $x_{pt} = 925,70 \%$, $\sigma_{pt} = 0,91$

| Wydział OUP | Nr | Wynik 1 | Wynik 2 | Wynik 3 | Wynik 4 | Średnia | s | z-score |
|-------------|----|---------|---------|---------|---------|---------------|------|---------|
| Kraków | 1 | 925,0 | 925,1 | 924,9 | 924,8 | 924,95 | 0,13 | -0,82 |
| Warszawa | 2 | 925,7 | 925,8 | 925,9 | 925,8 | 925,80 | 0,08 | 0,11 |
| Białystok | 3 | 925,4 | 925,8 | 925,8 | 926,0 | 925,75 | 0,25 | 0,05 |
| Łódź | 4 | 925,4 | 925,2 | 924,7 | 924,8 | 925,03 | 0,33 | -0,74 |
| Bydgoszcz | 5 | 924,3 | 924,9 | 925,0 | 925,1 | 924,83 | 0,36 | -0,96 |
| Gdańsk | 6 | 925,2 | 925,4 | 925,9 | 926,1 | 925,65 | 0,42 | -0,05 |
| Chorzów | 7 | 925,5 | 925,3 | 925,7 | 925,7 | 925,55 | 0,19 | -0,16 |
| Częstochowa | 8 | 924,6 | 924,6 | 924,3 | 924,4 | 924,48 | 0,15 | -1,35 |
| Poznań | 9 | 925,0 | 925,0 | 925,0 | 925,1 | 925,03 | 0,05 | -0,74 |
| Wrocław | 10 | 924,5 | 924,4 | 923,7 | 924,0 | 924,15 | 0,37 | -1,70 |

Tab. 9. Wyniki RR 50 – analiza chemiczna stopu srebra,
 $x_{pt} = 899,88 \%$, $\sigma_{pt} = 0,36$

| Wydział OUP | Nr | Wynik 1 | Wynik 2 | Wynik 3 | Wynik 4 | Średnia | s | z-score |
|-------------|----|---------|---------|---------|---------|---------------|------|---------|
| Kraków | 1 | 899,7 | 899,8 | 899,6 | 899,8 | 899,73 | 0,1 | -0,43 |
| Warszawa | 2 | 899,3 | 899,1 | 899,2 | 899,1 | 899,18 | 0,1 | -1,96 |
| Białystok | 3 | 899,7 | 899,8 | 899,9 | 900,2 | 899,90 | 0,22 | 0,06 |
| Łódź | 4 | 900,2 | 899,5 | 899,4 | 899,8 | 899,73 | 0,36 | -0,43 |
| Bydgoszcz | 5 | 899,6 | 900,1 | 900,4 | 900,4 | 900,13 | 0,38 | 0,68 |
| Gdańsk | 6 | 899,9 | 900,2 | 900,2 | 900,5 | 900,20 | 0,24 | 0,89 |
| Chorzów | 7 | 899,8 | 899,5 | 899,5 | 899,9 | 899,68 | 0,21 | -0,57 |
| Częstochowa | 8 | 899,3 | 899,8 | 900,0 | 900,2 | 899,83 | 0,39 | -0,15 |
| Poznań | 9 | 900,0 | 900,1 | 900,0 | 900,0 | 900,03 | 0,05 | 0,40 |
| Wrocław | 10 | 899,8 | 899,4 | 899,5 | 899,9 | 899,65 | 0,24 | -0,64 |

Tab. 10. Wyniki RR 48 – analiza XRF stopu srebra,
 $x_{pt} = 925,70 \%$, $\sigma_{pt} = 1,96$

| Wydział OUP | Nr | Wynik 1 | Wynik 2 | Wynik 3 | Wynik 4 | Średnia | s | z-score |
|-------------|----|---------|---------|---------|---------|---------------|------|---------|
| Kraków | 1 | 926,8 | 926,8 | 927,2 | 927,0 | 926,95 | 0,19 | 0,64 |
| Warszawa | 2 | 928,0 | 927,2 | 928,5 | 927,5 | 927,80 | 0,57 | 1,07 |

Tab. 11. Wyniki RR 50 – analiza XRF stopu srebra,
 $x_{pt} = 899,88 \%$, $\sigma_{pt} = 1,97$

| Wydział OUP | Nr | Wynik 1 | Wynik 2 | Wynik 3 | Wynik 4 | Średnia | s | z-score |
|-------------|----|---------|---------|---------|---------|---------------|------|---------|
| Kraków | 1 | 899,6 | 899,7 | 898,9 | 898,6 | 899,20 | 0,54 | -0,35 |
| Warszawa | 2 | 900,6 | 900,3 | 901,6 | 899,8 | 900,58 | 0,76 | 0,35 |

Wyniki badań stopów srebra – metoda potencjometryczna

W przypadku oznaczeń srebra metodą potencjometryczną, w obu rundach wszystkie krajowe laboratoria uzyskały wyniki satysfakcjonujące.

W rundzie RR 50 dwa laboratoria (w Bydgoszczy oraz w Częstochowie) uzyskały gorszą precyzję w porównaniu do σ_{pt} . Podobnie, jak w przypadku rundy RR 49, wyjątkowo niski rozrzut średnich wyników uczestników związany jest najprawdopodobniej z wyborem klasycznego, jedynie

Tab. 12. Wyniki RR 51 – analiza XRF stopu platyny,
 $x_{Pt} = 949,83\%$, $\sigma_{Pt} = 1,11$

| Wydział OUP | Nr | Wynik 1 | Wynik 2 | Wynik 3 | Wynik 4 | Średnia | s | z-score |
|-------------|----|---------|---------|---------|---------|---------------|------|-------------|
| Kraków | 1 | 951,9 | 950,6 | 951,0 | 951,8 | 951,33 | 0,63 | 1,35 |
| Warszawa | 2 | 950,3 | 949,7 | 950,0 | 949,4 | 949,85 | 0,39 | 0,02 |

dwuskładnikowego stopu (Ag + Cu) jako przedmiotu badań w roku 2021. Rozrzut pomiędzy skrajnymi wynikami tych laboratoriów mieści się w wymaganej przez normę ISO 11427 precyzji, wynoszącej 1 %.

Wyniki badań stopów srebra – metoda XRF

Rezultaty pomiarów XRF próbek stopów srebra, przeprowadzonych przez laboratoria chemiczne OUP w Warszawie i w Krakowie, w obu edycjach są poprawne.

Wyniki badań stopu platyny – metoda ICP-OES

Poważna awaria sprzętu w Laboratorium Analiz Chemicznych Okręgowego Urzędu Probierniczego w Warszawie uniemożliwiła przeprowadzenie analizy próbki testowej stopu platyny (RR 51). W chwili obecnej planowany jest zakup nowego spektrometru ICP.

Wyniki badań stopu platyny – metoda XRF

Laboratoria okręgowych urzędów probierniczych w Krakowie i w Warszawie, uczestniczące w badaniu stopu platyny metodą fluorescencji rentgenowskiej XRF, uzyskały wyniki satysfakcjonujące. Powtarzalność wewnątrzlaboratoryjna wyników pomiarów znajduje jest również na bardzo dobrym poziomie.

Podsumowanie

Regularne uczestnictwo laboratoriów okręgowych urzędów probierniczych w Krakowie i w Warszawie oraz ich wydziałów zamiejscowych w badaniach biegłości jest ważnym elementem sterowania jakością badań wykonywanych przez te laboratoria. Zapewnia ono możliwość zewnętrznego monitorowania poprawności uzyskiwanych wyników oznaczeń, co ułatwia identyfikację problemów mogących wystąpić w procesie analitycznym oraz podjęcie stosownych działań korygujących lub zapobiegawczych.

Wyniki uzyskane w dwóch ostatnich edycjach programu RR 2020 i 2021 potwierdzają kompetencje laboratoriów krajowych urzędów probierniczych zarówno w zakresie pomiarów stopów metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej (XRF), jak i oznaczania zawartości składnika głównego w stopach metali szlachetnych (Au i Ag) metodami chemicznymi. Należy również podkreślić, że poprawność wyników uzyskiwanych przez poszczególne

laboratoria polskich urzędów probierniczych jest wyrównana i nie ustępuje laboratoriom zagranicznym.

Wykryte i wyeliminowane dzięki udziałowi w programie Round Robin problemy w procesie analitycznym potwierdzają przydatność tego narzędzia w systemie zarządzania jakością w laboratoriach badawczych oraz zasadność kontynuacji uczestnictwa.

Udział w badaniach biegłości to nie tylko weryfikacja poprawności wykonywanych badań dla stopów metali szlachetnych, które są najczęściej stosowane przez producentów biżuterii, ale również źródło cennych informacji dla tych urzędów i laboratoriów. Z uwagi na specyfikę regionu i wyrobów zgłaszanych na co dzień do badań, laboratoria te nie mają możliwości zapoznania się ze stopami o różnych, nieraz nietypowych, składach.

Bibliografia

- [1] PMC INF 01 2020 Report on the Compilation of Round Robins 47 & 48 for precious metal alloys (Test Programme 2020).
- [2] PMC INF 44 2021 Report on the Compilation of Round Robins 49 & 50 & 51 for precious metal alloys (Test Programme 2021).



Aleksandra Górkiewicz-Malina

Magister inżynier metalurg, absolwentka Wydziału Metali Nieżelaznych AGH, zatrudniona w OUP w Krakowie od 1987 r. jako Naczelnik Wydziału Probierczo-Cechowniczego, od 1996 r. na stanowisku Dyrektora OUP w Krakowie.



Paweł Kowalówka

Magister inżynier, absolwent Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska. Zatrudniony od 2008 roku w Wydziale Technicznym Okręgowego Urzędu Probierczego w Krakowie. Aktualnie na stanowisku Specjalista ds. Jakości.