

EKSPLORACJA WYNIKÓW ANALIZ ATESTACYJNYCH WZORCÓW PRODUKCJI IMŻ JAKO BAZY DLA SYSTEMU OCENY NIEPEWNOŚCI Z WYKORZYSTANIEM RÓWNANIA HORWITZA

W artykule przedstawiono koncepcję wykorzystania równania Horwitza do oceny wyników analiz atestacyjnych certyfikowanych materiałów odniesienia. Omówiono podstawowe zagadnienia dotyczące postaci, obszarów wykorzystania równania Horwitza w światowej analityce oraz jako kryterium służące ocenie biegłości laboratoriów analitycznych. Przygotowano bazę danych obejmującą wyniki analiz atestacyjnych 113 wzorców stalowych wyprodukowanych przez IMŻ w latach 1970–2010. Przygotowana baza posłużyła do wyznaczenia współczynników równania odpowiadającego swojej formułą równaniu Horwitza i porównania ich z nowymi współczynnikami zaproponowanymi przez reprezentantów producentów certyfikowanych materiałów odniesienia z obszaru metalurgii żelaza. Otrzymane wartości pozwalają przypuszczać, że dalsza eksploracja wyników analiz atestacyjnych pozwoli rozszerzyć obliczenia na stopy nieżelazne, a także ustalić kompromisowe graniczne wartości dopuszczalnego wewnątrzlaboratoryjnego odchylenia standardowego, wartości docelowej niepewności pomiaru (TMU) w odniesieniu do niepewności atestacji wzorców.

Słowa kluczowe: równanie Horwitza, certyfikowane materiały odniesienia, atestacja wzorców, niepewność pomiaru

EXPLORATION OF RESULTS OF VALIDATION ANALYSES OF MODELS MANUFACTURED BY THE INSTITUTE FOR FERROUS METALLURGY AS A BASIS FOR THE UNCERTAINTY ASSESSMENT SYSTEM USING HORWITZ EQUATION

This article presents the concept of using Horwitz equation for evaluation of the results of validation analyses of certified reference materials. The basic issues concerning the form and fields of application of Horwitz equation in the world's analytics and as a criterion for the assessment of proficiency of analytical laboratories were discussed. Database including the results of validation analyses of 113 steel standards manufactured by the Institute for Ferrous Metallurgy in the years 1970–2010 was prepared. This database was used for determination of the coefficients of equation the formula of which corresponded to Horwitz equation and comparing them to new coefficients proposed by the representatives of manufacturers of certified reference materials in the field of ferrous metallurgy. The obtained values allow supposing that further exploration of the results of validation analyses will enable the calculations to be extended to include non-ferrous metals, and also the compromise limit values of the acceptable inter-laboratory standard deviation and target measurement uncertainty (TMU) with reference to validation uncertainty of standards to be defined.

Keywords: Horwitz equation, certified reference materials, standard validation, measurement uncertainty

1. WPROWADZENIE

Niepewność wyniku analizy chemicznej jest jednym z ważniejszych parametrów w kontroli jakości produkcji przemysłowej. Niepewność ta jest zawsze wyznaczana w trakcie walidacji procedur badawczych, jest podawana wraz wynikiem analizy chemicznej, stanowi też istotny element oceny wyników analiz w certyfikacji materiałów odniesienia. Analitycy z jednej strony dążą do tego, aby zastosowana metoda analityczna charakteryzowała się jak najmniejszą niepewnością, z drugiej jednak strony rachunek ekonomiczny w wielu sytuacjach podpowiada, że powinien istnieć kompromis pomiędzy kosztami uzyskiwania dalszego zmniejszania niepewności wyniku analizy, a efektem ekonomicznym

wynikającym z wykorzystania konkretnego wyniku. Przykładem obrazującym stosowanie takiego rachunku ekonomicznego jest szerokie wykorzystywanie w przemyśle szybkich i tanich, lecz obciążonych większą niepewnością pomiaru niż klasyczne metody „mokre”, metod spektrometrycznych w kontroli składu chemicznego wytopów stali czy też szeregu stopów metali nieżelaznych. Z drugiej strony, w przypadku badań, w których zleceniodawca dąży do uzyskania wyniku badań jak najbardziej zbliżonego do hipotetycznej wartości prawdziwej, stosowane są drogie i pracochłonne techniki, takie jak optyczna spektrometria emisyjna (ewentualnie spektrometria mas) ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej, atomowa spektrometria absorpcyjna ze wzbudzeniem w piecu grafitowym, klasyczne metody ekstrakcyjne, miareczkowe, wagowe. Przykładem

tych badań są analizy atestacyjne materiałów przeznaczonych na certyfikowane materiały odniesienia.

W związku ze wspomnianymi różnicami w oczekiwaniach w odniesieniu do wyników analiz, w praktyce laboratoryjnej i przemysłowej stosowane jest pojęcie docelowej (założonej) niepewności pomiaru (ang. target measurement uncertainty, TMU). TMU jest definiowana jako niepewność pomiaru określona jako jej górna akceptowalna granica w odniesieniu do celu, któremu oznaczenie tej niepewności służy. Powyższa definicja dotyczy wyłącznie wymagań stawianych przez użytkownika, bez względu na to czy obecnie stosowane metody są w stanie zapewnić żądaną niepewność. W praktyce przemysłowej określenie samej wartości TMU, bez jednoczesnego wskazywania na konkretną technikę analityczną, może stanowić sposób na dokonanie wyboru spośród kilku możliwych wariantów, lub też sposób na odrzucenie technik, które nie spełniają kryteriów zadanych przez użytkownika.

Możliwość oceny niepewności wyniku analizy, wyrażonej poprzez międzylaboratoryjne odchylenie standardowe (względne lub bezwzględne) w zależności od stężenia analitu, została ujęta w równaniu Horwitza [1] określanym przez niektórych badaczy jako jedną z najbardziej intrygujących zależności we współczesnej analizie chemicznej. Równanie to w swej pierwotnej postaci jest prostą zależnością wykładniczą pomiędzy względnym odchyleniem międzylaboratoryjnym (RSD_R) uzyskanym dla wyników badań przeprowadzonych z pomocą różnych technik analitycznych, a stężeniem analitu (c). Postać równania została pierwotnie zaproponowana, a następnie potwierdzona dla tysięcy historycznych i współczesnych danych pochodzących z międzylaboratoryjnych badań precyzji prowadzonych dla produktów przemysłu rolnego oraz materiałów geologicznych w zakresie stężeń od ultraśladow (ng/kg) do zawartości rzędu g/g [2]. Z biegiem lat okazało się jednak, że stałe występujące w równaniu Horwitza mniej dokładnie charakteryzują zależność między RSD_R a stężeniem w odniesieniu do wyników analiz w szeroko pojętym przemyśle metalurgicznym. Niezgodność ta nie znalazła odzwierciedlenia w literaturze dotyczącej zastosowań równania Horwitza [3].

W trakcie spotkania producentów certyfikowanych materiałów odniesienia z Republiki Czeskiej, Rosji, Ukrainy i Polski w kwietniu 2012 roku, powstała idea przeanalizowania wyników badań atestacyjnych uzyskiwanych podczas produkcji wzorców składu chemicznego stali, pod kątem porównania otrzymanych w ich trakcie standardowych odchyleń międzylaboratoryjnych. Analiza taka powinna umożliwić przeprowadzenie szerszego międzynarodowego eksperymentu obliczeniowego, mającego na celu wyznaczenie parametrów równania Horwitza dla wyników analiz składu chemicznego stali. Jednocześnie, w przypadku powodzenia eksperymentu, obliczenia mogłyby zostać w przyszłości przeprowadzone także dla innych materiałów i surowców hutniczych, a także stopów metali nieżelaznych.

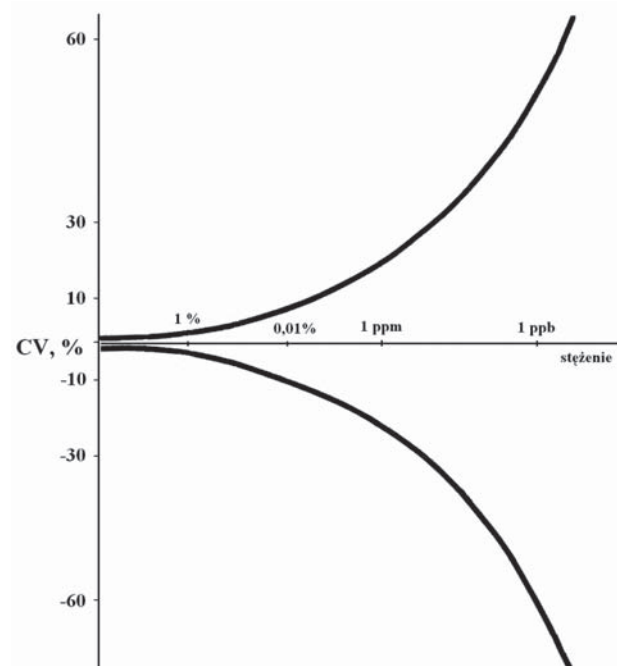
IMŻ produkuje certyfikowane materiały odniesienia od kilkudziesięciu lat. Rozproszony zbiór danych opisuje wyniki analiz atestacyjnych, obejmujących oznaczenia zawartości zarówno składników głównych jak i pierwiastków śladowych, wykonanych w latach od 1970 do 2010 dla stali niestopowych i stopowych, wy-

konanych różnymi technikami analitycznymi (klasycznymi i instrumentalnymi).

Celem pracy było przygotowanie danych pochodzących z archiwalnych i współczesnych dokumentów opisujących wyniki analiz atestacyjnych prowadzonych przez IMŻ pod kątem wykorzystania ich do wyznaczenia najbardziej prawdopodobnych współczynników równania Horwitza opisującego te dane. Uzyskane wyniki w przyszłości zostaną połączone z analogicznymi wynikami otrzymanymi na drodze analizy danych pochodzących od producentów czeskich, rosyjskich i ukraińskich, stwarzając tym samym możliwość otrzymania jeszcze bardziej wiarygodnej zależności. Ostatecznym efektem prowadzonych prac mogłoby być wyznaczenie nowej formuły opisującej równanie Horwitza dla materiałów przemysłu metalurgicznego oraz docelowych, akceptowalnych przez przemysł i możliwych do uzyskania wartości TMU w odniesieniu do wyników analiz kontrolnych, a także niepewności wartości certyfikowanych produkowanych materiałów odniesienia.

2. RÓWNANIE HORWITZA I WSPÓŁCZYNNIK HORRAT

Jak już wspomniano we wstępie, równanie Horwitza jest zależnością wykładniczą pomiędzy względnym odchyleniem międzylaboratoryjnym (RSD_R), a stężeniem analitu (c). Została ona oparta na zaobserwowanej prawidłowości, że istnieje zależność pomiędzy średnim współczynnikiem zmienności (CV) wyrażonym jako potęga liczby 2, a średnim stężeniem analitu wyrażonym jako potęga liczby 10 [4]. Na rysunku 1 przedstawiono tzw. „Horwitz Horn” – graficzne przedstawienie takiej zależności.



Rys. 1. „Horwitz Horn” – poglądowy przebieg krzywej zależności pomiędzy średnim współczynnikiem zmienności (CV), a średnim stężeniem analitu

Fig. 1. „Horwitz Horn” – demonstrative curve of relationship between average coefficient of variability (CV) and average concentration of analyte

Po zastąpieniu współczynnika zmienności CV względnym odchyleniem międzylaboratoryjnym RSD_R wyrażonym w % równanie Horwitza przyjmuje postać [5]:

$$RSD_R(\%) = 2^{(1-0,5\log C)} \quad (1)$$

czyli: $RSD_R(\%) = 2C^{-0,1505} \quad (2)$

które po przekształceniu w taki sposób, aby w równaniu (2) RSD_R , zostało zastąpione odchyleniem standardowym SR, wyraża się wzorem:

$$SR = 2\log^{0,8495} \quad (3)$$

a po zlogarytmowaniu otrzymujemy:

$$\log(SR) = 0,8495\log C - 1,699 \quad (4)$$

W tabelicy 1 zestawiono wartości RSD_R obliczone dla niektórych stężeń analitów.

Tabela 1. RSD_R obliczone z równania Horwitza (2) dla niektórych stężeń analitów

Table 1. RSD_R calculated from Horwitz equation (2) for some concentrations of analyte

Stężenie analitu	RSD_R
10%	2,8%
1%	4,0%
0,1%	5,7%
0,01%	8,0%
1 ppm	16%
1 ppb	45%
0,1 ppb	64%

Krzywa Horwitza została uznana za użyteczną w wstępnej ocenie spodziewanej zmienności wyników w badaniach międzylaboratoryjnych, a więc także w badaniach atestacyjnych wzorców. Następnie wprowadzona została ona do kontroli jakości jako jeden z parametrów branych pod uwagę w walidacji metod analitycznych i w badaniu sprawności laboratorium, zwłaszcza w analizach dla potrzeb rolnictwa i badania żywności [6]. W takim przypadku obliczoną wartość RSD_R wykorzystuje się do określenia dopuszczalnego wewnątrzlaboratoryjnego odchylenia standardowego RSD_r .

Wykorzystanie równania Horwitza do oceny wyników badań międzylaboratoryjnych przedstawione zostało szeroko przez Boyera, Horwitza i Alberta w pracy [9]. Były to obliczenia związane z badaniami prowadzonymi w latach 1973–1984 i dotyczącymi analizy jonów szeregu metali (Pb, Cd, F, Cu, Zn, As, Se, Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Hg) w żywności, z zastosowaniem techniki AAS, pomiaru z wykorzystaniem elektrod jonoselektywnych oraz innych technik elektrochemicznych. Badana była przede wszystkim żywność. Wyniki pokazały, że po odrzuceniu wartości odstających, równanie Horwitza jest spełnione dla zdecydowanej większości danych. Jednak dla skrajnych zakresów stężeń, w przypadku niektórych oznaczeń notowano powyżej 20% wyników odstających, co wskazywało na ograniczenia w zastosowaniu zaproponowanej metody oceny wyników badań.

Publikacje omawiające zastosowanie równania Horwitza do oceny akceptowalności wyników badań w laboratoriach podkreślają, że wykorzystanie tego równania powinno być ostrożne w przypadku, gdy dotyczy ono bardzo niskich stężeń lub stężeń bardzo wysokich. Zaproponowana została modyfikacja równania Horwit-

za, z uwzględnieniem różnych przedziałów zawartości [10].

I tak:

– dla zawartości poniżej $1,2 \cdot 10^{-7}$

$$SR = 0,22C,$$

– dla zawartości powyżej $1,2 \cdot 10^{-7}$ i poniżej 0,138

$$SR = 0,02C^{0,8495}$$

– dla zawartości powyżej 0,138

$$SR = 0,01C^{0,5}.$$

Drugim parametrem służącym do oceny jakości wyników analiz jest wyrażenie oznaczane skrótem HorRat, obliczane z wyrażenia:

$$\text{HorRat}(R) = RSD_R / \text{Pr}RSD_R \quad (5)$$

lub $\text{HorRat}(r) = RSD_r / \text{Pr}RSD_r \quad (6)$

gdzie:

RSD_R – międzylaboratoryjne odchylenie standardowe obliczone z bieżących danych;

$\text{Pr}RSD_R$ – międzylaboratoryjne odchylenie standardowe obliczone z równania Horwitza dla danego stężenia.

W równaniu (6) odchylenia międzylaboratoryjne zostały zastąpione odpowiednimi wartościami wewnątrzlaboratoryjnymi. Przyjmuje się, że w warunkach odzwierciedlenia $\text{HorRat}(R)$ powinien przyjmować wartości pomiędzy 0,5 i 2, natomiast $\text{HorRat}(r)$ – w warunkach powtarzalności – pomiędzy 0,3 i 1,3 [7].

Wyrażenie współczynnika HorRat możliwe jest także za pomocą bezwzględnego odchylenia standardowego. Po przekształceniach z wykorzystaniem wzoru (5) i wzoru (2) otrzymujemy [8]:

$$\text{HorRat}_1 = SR / 0,02C^{0,8495} \quad (7)$$

Z powyższych rozważań można wysnuć wniosek, że zastosowanie równania Horwitza do oceny wyników analiz składu chemicznego stali i stopów powinno stworzyć możliwość wyznaczenia odpowiednich współczynników w tym równaniu, choć niekoniecznie odpowiadających wartościom cytowanym do tej pory w literaturze.

Ze wstępnych prac przedstawionych przez Bicovskiego w informacji [3] wynika, że równanie opisujące zależność SD od stężenia mogłoby mieć postać zbliżoną do wyrażenia:

$$\log SR = 0,8495 \log C - 1,4 + \log(\text{HorRat}) \quad (8)$$

W równaniu tym współczynnik kierunkowy równania Horwitza wynoszący 0,8495 zastąpiony mógłby zostać wartością wynoszącą około 0,6, a przewidywana wartość SD wprowadzona zostałaby do tego równania w postaci zlogarytmowanej wartości współczynnika HorRat.

W dalszej części artykułu przedstawiono koncepcję wykorzystania danych z badań atestacyjnych certyfikowanych materiałów odniesienia wyprodukowanych przez IMŻ do sprawdzenia zaproponowanej powyżej zależności. Omówiono także dalsze możliwości zastosowania wyznaczonych zależności do oceny parametrów metrologicznych uzyskiwanych przez laboratoria.

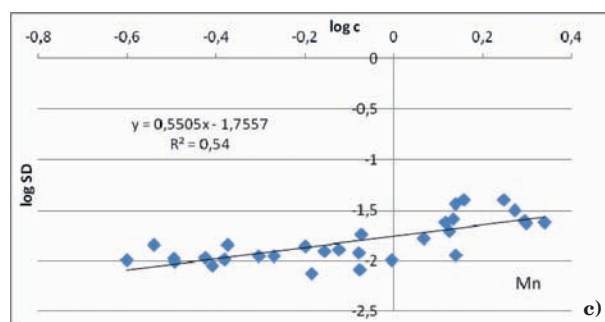
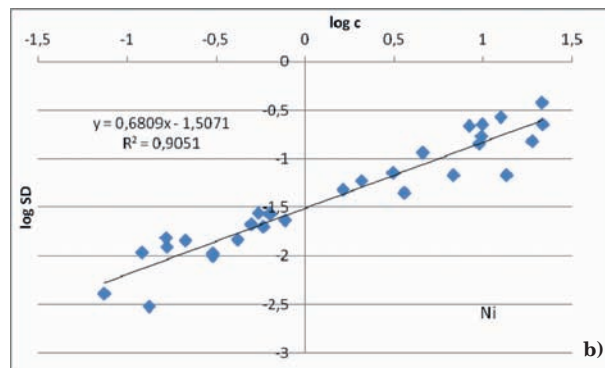
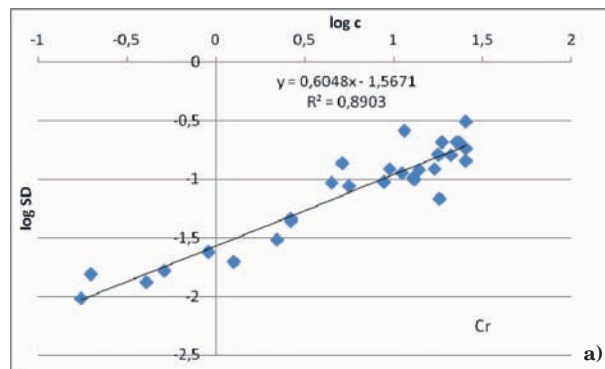
3. PRZEGLĄD DOKUMENTÓW I DANYCH Z MIĘDZYLABORATORYJNYCH BADAŃ ATESTACYJNYCH ORAZ PRZYGOTOWANIE WSTĘPNEGO ZBIORU DANYCH

Po przeanalizowaniu dokumentów znajdujących się w archiwum Laboratorium Analiz Chemicznych zdecydowano, że jako wstępny zbiór danych wykorzystane zostaną wyniki atestacji dwóch serii wzorców stali wysokostopowych wyprodukowanych przez IMŻ w latach 2000–2005. Były to wzorce o numerach IMZ150 do IMZ162 i IMZ163A – IMZ179. Ich skład chemiczny zestawiono w tablicach 2 i 3. Wybór tego właśnie zestawu wzorców wynikał przede wszystkim z faktu, że szczegółowa dokumentacja umożliwiła jednoznaczne przyporządkowanie konkretnych wyników analiz zastosowanym technikom analitycznym.

Do przeprowadzenia wstępnej oceny zależności odchyleń standardowych z wyników atestacyjnych od zawartości pierwiastka we wzorcu, wybrano wyniki oznaczeń manganu, chromu i niklu. Pierwiastki te oznaczane były we wszystkich wzorcach obydwóch serii wyników atestacyjnych, a dla chromu i niklu przedział zawartości był szeroki.

Pierwszego porównania dokonano wyznaczając odchylenia standardowe atestacji każdego z wymienionych trzech pierwiastków w każdym z wzorców, biorąc do obliczeń jedynie stężenia uzyskane na drodze analiz technikami mokrymi – po roztworzeniu próbki (technika AAS, OES ICP, miareczkowa, fotometryczna, w przypadku niklu także wagowa). W tablicy 4 zestawiono wybrane dane wraz z obliczonymi logarytmami dziesiętnymi zarówno ze średnich stężeń, jak i międzylaboratoryjnych odchyleń standardowych.

Dane te wykorzystano do wyznaczenia zależności analogicznej do wyrażenia (4), a więc równania Horwita w jego postaci dla międzylaboratoryjnych odchyleń standardowych. Na rysunkach 2a, b i c przedstawiono otrzymane zależności wraz z równaniami i współczynnikami korelacji. Otrzymane współczynniki kierunkowe rzeczywiście zbliżają się bardziej do wartości 0,6 zaproponowanej w równaniu (8) niż do oryginalnej wartości 0,85 zaproponowanej przez Horwita.



Rys. 2. Zależność międzylaboratoryjnego odchylenia standardowego SD od zawartości chromu (a), niklu (b), manganu (c); serie wzorców IMZ150-179, wyniki analiz mokrych
Fig. 2a. Relationship between interlaboratory standard deviation SD and chromium (a), nickel (b), manganese (c) content; series of IMZ150-179 standards, results of wet analyses

Tablica 2. Skład chemiczny wzorców uwzględnionych we wstępnym zbiorze danych

Table 2. Chemical composition of standards considered in the initial set of data

	% mas.													
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	V	Ti	Al	W	
IMŻ-150	0,044	1,37	0,58	0,013	0,014	18,73	12,55	0,08	0,11	0,018	0,014	0,16		
IMŻ-151	0,160	1,96	2,33	0,011	0,007	25,17	21,42	0,040	0,024	0,039				
IMŻ-152	0,065	1,42	0,52	0,010	0,0025	18,04	9,48	0,061	0,017	0,030	–	–	–	
IMŻ-154	0,076	2,18	0,89	0,040	0,16	17,71	9,86	0,33	2,58	0,073	1,00	–	–	
IMŻ-155	0,078	0,84	0,49	0,018	0,012	11,07	0,77	0,084	0,056	0,045	0,19	(0,20)	(0,095)	
IMŻ-156	0,101	0,84	1,11	0,031	0,008	16,96	0,64	0,071	0,035	0,073	(0,032)	(0,034)	–	
IMŻ-157	0,095	0,63	0,59	0,015	0,010	9,51	0,50	0,066	0,71	0,26	0,044	0,26	–	
IMŻ-158	0,091	1,34	2,23	0,015	0,007	25,51	0,24	0,097	0,025	0,078	0,12	1,56	–	
IMŻ-159	0,075	0,39	0,33	0,022	0,005	2,64	0,31	0,41	0,98	0,10	–	0,024	0,26	
IMŻ-160	0,077	0,38	0,34	0,023	0,004	2,64	0,30	0,42	0,98	0,10	–	0,031	0,26	
IMŻ-161	0,074	0,29	0,65	0,023	0,023	12,90	0,55	0,56	1,10	0,33	–	(0,015)	1,05	
IMŻ-162	0,19	1,31	0,59	0,021	0,014	0,91	1,64	0,077	0,52	0,045	0,12	(0,040)	–	

Tablica 3. Skład chemiczny wzorców uwzględnionych we wstępnym zbiorze danych

Table 3. Chemical composition of standards considered in the initial set of data

		IMŻ 163A	IMŻ 164	IMŻ 165	IMŻ 166A	IMŻ 167	IMŻ 168	IMŻ 169	IMŻ 170	IMŻ 171
C	% mas.	0,058	0,100	0,082	0,108	0,175	0,24	0,099	0,155	0,195
Si		0,39	0,82	1,42	2,51	0,755	1,12	0,35	0,32	0,21
Mn		1,38	1,77	0,98	1,99	1,16	1,36	0,54	0,50	0,42
P		0,018	0,019	0,017	0,019	0,016	0,019	0,015	0,018	0,020
S		0,010	0,002	0,007	0,005	0,0025	0,012	0,0155	0,014	0,014
Cr		22,62	20,96	23,28	25,53	13,07	13,91	2,20	8,82	11,44
Mo		2,40	3,48	0,025	(0,025)	0,024	0,026	1,03	0,88	1,23
Ni		4,59	6,75	19,01	21,93	0,16	0,17	0,073	0,63	0,59
V		0,029	0,053	0,042	0,038	0,054	0,053	(0,016)	0,24	0,26
Cu		0,061	0,26	0,040	0,025	0,106	0,093	0,128	0,285	0,116
Nb		0,13	0,049	-	-	-	-	(0,0045)	0,087	-
Ti		(0,002)	(0,003)	(0,002)	0,003	(0,002)	(0,0035)	0,001	(0,002)	(0,001)
Al		0,018	0,040	0,038	0,036	(0,018)	(0,005)	0,075	0,11	0,036
Sn		(0,003)	(0,003)	0,003	(0,0035)	0,009	0,009	0,062	0,007	0,008
Co		(0,020)	0,036	0,029	0,030	(0,021)	(0,019)	0,012	(0,022)	0,024
N		0,221	0,249	0,105	0,077	0,053	(0,056)	0,0193	0,065	0,057
		IMŻ 172	IMŻ 173	IMŻ 174	IMŻ 175	IMŻ 176A	IMŻ 177	IMŻ 178	IMŻ 179	
C	% mas.	1,03	0,30	0,33	0,099	0,150	0,076	0,29	0,114	
Si		0,21	1,15	0,93	0,22	0,35	0,24	0,28	0,375	
Mn		0,71	0,43	0,32	0,25	0,75	0,32	0,65	0,83	
P		0,018	0,029	0,029	0,016	0,018	0,013	0,016	0,016	
S		0,047	0,020	0,023	0,004	0,003	0,003	0,003	0,003	
Cr		4,47	5,52	5,10	0,515	0,41	0,18	1,26	0,20	
Mo		0,96	1,50	1,24	0,025	0,027	0,022	0,20	0,12	
Ni		0,12	0,42	0,13	3,12	3,62	8,33	2,09	9,98	
V		0,20	0,47	0,98	0,014	0,061	0,010	0,011	0,023	
W		0,011	0,10	0,021	(0,019)	(0,015)	-	0,017	(0,023)	
Cu		0,128	0,32	0,173	0,130	0,103	0,110	0,140	0,164	
Nb		-	-	-	-	-	-	0,105	(0,004)	
Al		0,062	0,060	0,080	0,043	(0,058)	0,043	0,051	0,061	
Sn		0,010	0,012	0,010	0,011	0,009	0,008	0,011	0,010	
Co		0,012	(0,013)	0,011	(0,013)	(0,010)	(0,017)	0,015	0,016	
N		0,0192	0,0342	0,0288	0,0099	0,0129	0,0089	0,0160	0,0108	

W literaturowych omówieniach wykorzystania równania Horwitza podkreślany jest fakt, że wartości współczynników równania nie powinny w dużym stopniu zależeć od metod analitycznych. Postanowiono więc dokonać porównania zależności przedstawionych na rysunkach 2a,b i c z analogicznymi zależnościami uzyskanymi dla danych dla wszystkich zastosowanych metod badań, a więc włączając także techniki instrumentalne takie jak optyczna spektrometria ze wzbudzeniem iskrowym (OES iskra) czy fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (XRF). Zależności takie przedstawiono na kolejnych rysunkach 3 a,b i c.

Porównanie uzyskanych zależności wskazuje, że współczynniki kierunkowe zależności dla „wszystkich analiz” mają nieco wyższe wartości niż te otrzymane dla „analiz mokrych”, jednocześnie wyższe są również współczynniki korelacji. Rezultat taki uznano za zachętę do łącznego traktowania wszystkich danych, bez podziału na zastosowane techniki analityczne.

4. BUDOWA SZEROKIEJ BAZY DANYCH DLA WZORCÓW PRODUKCJI IMŻ I WSTĘPNA OCENA Z WYKORZYSTANIEM RÓWNAŃ HORWITZA

Omówione powyżej wyniki obliczeń przedyskutowane zostały na spotkaniu roboczym, które odbyło się w październiku 2012. W spotkaniu tym wzięli udział producenci certyfikowanych materiałów odniesienia z Republiki Czeskiej, Rosji, Ukrainy i Polski. Zaproponowano, aby dalszymi obliczeniami objąć możliwie dużą grupę wzorców stali stopowych i niestopowych, bez uwzględnienia podziału na metody mokre i instrumentalne. Dotychczasowe obliczenia prowadzone zarówno w Czechach, jak i w Rosji wskazały bowiem, podobnie jak wstępna analiza danych przeprowadzona w IMŻ, że sumaryczne potraktowanie wszystkich wyników nie prowadzi to pogarszania korelacji zależności reprezentującej równanie Horwitza.

Tablica 4. Średnie stężenia pierwiastków(c, % mas.) oraz międzylaboratoryjne odchylenia standardowe (SD, %) dla wyników atestacyjnych uzyskanych metodami mokrymi

Table 4. Average concentrations of elements (c, wt %) and interlaboratory standard deviations SD (SD, %) for validation results obtained by wet methods

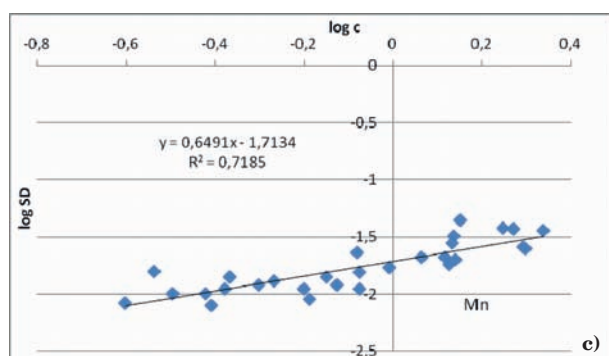
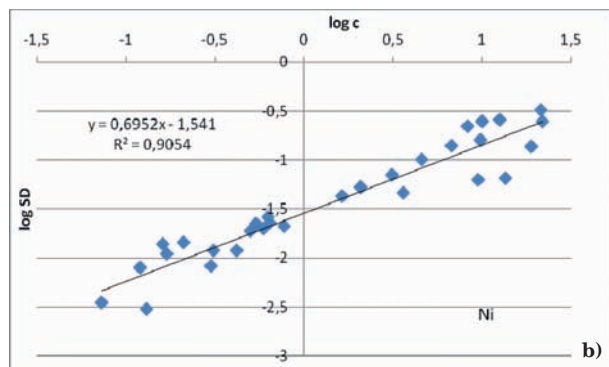
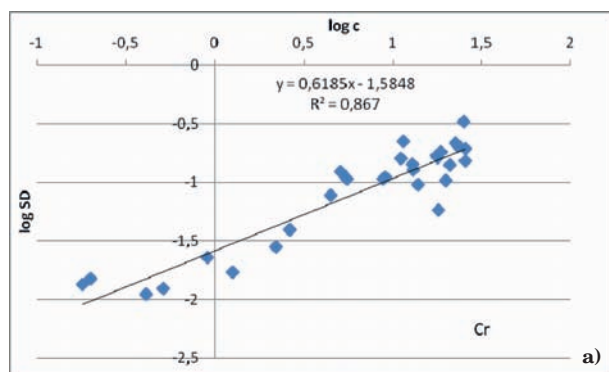
wzorzec	Mn				Cr				Ni			
	C	SD	log c	log SD	C	SD	log c	log SD	C	SD	log c	log SD
179	0,8383	0,0082	-0,0766	-2,0880	0,1988	0,0155	-0,7015	-1,8097	9,8767	0,2267	0,9946	-0,6446
178	0,6528	0,0075	-0,1853	-2,1229	1,2576	0,0199	0,0995	-1,7014	2,0812	0,0590	0,3183	-1,2289
177	0,3203	0,0106	-0,4945	-1,9761	0,1748	0,0097	-0,7575	-2,0153	8,3684	0,2183	0,9226	-0,6610
176A	0,7528	0,0129	-0,1233	-1,8907	0,4064	0,0132	-0,3910	-1,8790	3,6131	0,0448	0,5579	-1,3488
175	0,2506	0,0101	-0,6010	-1,9939	0,5134	0,0166	-0,2895	-1,7806	3,1094	0,0714	0,4927	-1,1465
174	0,3214	0,0099	-0,4930	-2,0032	5,1532	0,1354	0,7121	-0,8685	0,1333	0,0030	-0,8753	-2,5249
173	0,4229	0,0145	-0,3738	-1,8382	5,5932	0,0864	0,7477	-1,0636	0,4201	0,0147	-0,3766	-1,8336
172	0,6996	0,0124	-0,1552	-1,9049	4,4798	0,0920	0,6513	-1,0361	0,1213	0,0108	-0,9162	-1,9673
171	0,4161	0,0105	-0,3808	-1,9808	11,4873	0,2595	1,0602	-0,5859	0,5862	0,0199	-0,2320	-1,7013
170	0,4980	0,0113	-0,3028	-1,9481	8,8330	0,0939	0,9461	-1,0275	0,6253	0,0271	-0,2039	-1,5664
169	0,5376	0,0113	-0,2696	-1,9485	2,2012	0,0307	0,3427	-1,5136	0,0744	0,0041	-1,1283	-2,3871
168	1,3630	0,0260	0,1345	-1,5858	13,8913	0,1186	1,1427	-0,9258	0,1668	0,0124	-0,7778	-1,9053
167	1,1690	0,0168	0,0678	-1,7736	13,0021	0,0992	1,1140	-1,0033	0,1660	0,0152	-0,7799	-1,8177
166A	1,9840	0,0237	0,2975	-1,6246	25,4800	0,1416	1,4062	-0,8489	21,7480	0,2251	1,3374	-0,6476
165	0,9892	0,0102	-0,0047	-1,9911	23,3200	0,2054	1,3677	-0,6874	18,9900	0,1506	1,2785	-0,8223
164	1,7693	0,0403	0,2478	-1,3945	20,9078	0,1598	1,3203	-0,7964	6,8023	0,0675	0,8327	-1,1710
163A	1,3812	0,0115	0,1403	-1,9402	22,5350	0,2048	1,3529	-0,6886	4,5870	0,1169	0,6615	-0,9321
162	1,3071	0,0240	0,1163	-1,6195	0,9091	0,0240	-0,0414	-1,6201	1,6344	0,0479	0,2134	-1,3198
161	0,2885	0,0186	-0,5399	-1,7314	12,9445	0,1019	1,1121	-0,9919	0,5461	0,0278	-0,2627	-1,5562
160	0,3767	0,0107	-0,4240	-1,9698	2,6414	0,0438	0,4218	-1,3580	0,3034	0,0101	-0,5179	-1,9972
159	0,3910	0,0089	-0,4078	-2,0492	2,6504	0,0463	0,4233	-1,3348	0,3041	0,0107	-0,5169	-1,9702
158	1,3358	0,0196	0,1258	-1,7073	25,4517	0,1820	1,4057	-0,7400	0,2123	0,0145	-0,6731	-1,8386
157	0,6313	0,0139	-0,1998	-1,8562	9,5057	0,1213	0,9780	-0,9163	0,5021	0,0212	-0,2992	-1,6736
156	0,8340	0,0120	-0,0788	-1,9208	16,9632	0,1207	1,2295	-0,9185	0,6389	0,0269	-0,1946	-1,5700
155	0,8441	0,0182	-0,0736	-1,7390	11,0986	0,1113	1,0453	-0,9535	0,7714	0,0234	-0,1127	-1,6313
154	2,1811	0,0244	0,3387	-1,6133	17,6571	0,1625	1,2469	-0,7891	9,8233	0,1713	0,9923	-0,7661
153	1,8730	0,0320	0,2725	-1,4950	17,9686	0,1589	1,2545	-0,7989	13,5490	0,0684	1,1319	-1,1652
152	1,4359	0,0404	0,1571	-1,3935	18,0459	0,0677	1,2564	-1,1691	9,4970	0,1441	0,9776	-0,8413
151	1,9655	0,0252	0,2935	-1,5987	25,2342	0,3064	1,4020	-0,5138	21,3690	0,3825	1,3298	-0,4173
150	1,3808	0,0366	0,1401	-1,4364	18,7067	0,2054	1,2720	-0,6873	12,5889	0,2706	1,1000	-0,5676

W związku z tym do dalszych obliczeń postanowiono wykorzystać dane atestacyjne kolejnych serii wzorców wyprodukowanych przez IMŻ w latach 1970–2010. Były to zarówno wzorce stali nisko- jak i wysokostopowej, lite i wiórowe, dla których analizy certyfikacyjne przeprowadzane były przez renomowane polskie laboratoria przemysłowe, a także laboratoria zagraniczne (zwłaszcza dla nowszych serii wzorców). Z uwagi na bardzo szeroki przedział czasowy, w którym wzorce były produkowane, bardzo bogaty był też zestaw technik analitycznych wykorzystanych w badaniach atestacyjnych: od pracochłonnych metod klasycznych lub fotometrycznych z ekstrakcyjnym oddzielaniem analitu, poprzez techniki takie jak polarografia czy voltamperometria oraz klasyczne metody miareczkowe i wagowe, po atomową spektrometrię absorpcyjną, optyczną spektrometrię emisyjną za wzbudzeniem ICP i iskrowym, fluorescencyjną spektrometrię rentgenowską, kulometryczną, ekstrakcję wysokotemperaturową (analiza azotu) czy szeroko wykorzystywaną technikę pomiaru absorpcji promieniowania podczerwonego (HFIR).

Zgodnie z ustaleniami przedstawionymi powyżej, przygotowane zostały zestawienia danych analogiczne do tych, które zamieszczone są w tablicy 4. Zestawiono w nich średnie (atestowane) zawartości pierwiastków oraz obliczone na podstawie archiwalnych danych atestacyjnych i certyfikatów międzylaboratoryjne odchylenia standardowe tych wyników. Zestawienia wykonano dla następujących pierwiastków: C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Mo, Cu, Al, V, Sn, W, N, Co, Ti, Nb, B i Ca. Na kolejnych rysunkach 4a-h przedstawiono niektóre najbardziej charakterystyczne wyznaczone zależności postaci $\log(\text{SD}) = A \log(\text{C}) + B$.

Oprócz zależności przedstawionych dla poszczególnych pierwiastków, wyznaczono także sumaryczną zależność obejmującą wszystkie wartości międzylaboratoryjnych odchylen standardowych i stężeń wszystkich pierwiastków, które zostały zgromadzone w bazie w ramach niniejszej pracy. Zależność tę przedstawiono na rysunku 5.

W tablicy 5 zestawiono wyznaczone współczynniki równania Horwitza (dla równania postaci w zależności (4)), oraz wyznaczone współczynniki korelacji dla wszystkich 19 pierwiastków. Dla porównania dołą-



Rys. 3. Zależność międzylaboratoryjnego odchylenia standardowego SD od zawartości chromu (a), niklu (b), manganu (c); serie wzorców IMZ150-179, wyniki wszystkich analiz atestacyjnych

Fig. 3. Relationship between interlaboratory standard deviation SD and chromium (a), nickel (b), manganese (c) content; series of IMZ150-179 standards, results of all validation analyses

czono także sumaryczne współczynniki zależności dla całej zgromadzonej bazy danych. Zebrane w tabelicy 5 informacje wskazują, że istnieją duże różnice w wartościach współczynników A i B oraz współczynnikach korelacji w zależności od pierwiastka. Ujawnia się natomiast prawidłowość polegająca na tym, że niższe wartości współczynnika kierunkowego towarzyszą niższym współczynnikom korelacji.

Wartości współczynników A i B wyznaczonych z ogólnej zależności dla wszystkich pierwiastków dają nieco inne wartości: A – około 0,68 i B – około 1,66, które jednak w dalszym ciągu mogą stanowić podstawę do uogólnień dotyczących zastosowania wspólnego równania Horwitza dla analiz stali na zawartość szeregu pierwiastków w granicach stężeń zawartości od około 2 ppm do 30%. Jednocześnie obliczona średnia wartość z 19 współczynników A dobrze zgadza się z proponowa-

Tablica 5. Współczynniki równania $\log(\text{SD}) = A \log(C) + B$ wyznaczone dla poszczególnych pierwiastków oraz sumaryczne dla wszystkich zgromadzonych danych

Table 5. Coefficients of $\log(\text{SD}) = A \log(C) + B$ equation determined for individual elements and generally for all the collected data

	A	B	R ²
C	0,4213	-1,9752	0,4498
Si	0,6460	-1,5592	0,7685
Mn	0,4758	-1,7762	0,5019
P	0,2118	-2,4201	0,1122
Si	0,5210	-1,9750	0,6661
Cr	0,6615	-1,6391	0,9403
Ni	0,6972	-1,5963	0,9219
Mo	0,6873	-1,5485	0,8447
Cu	0,6515	-1,7204	0,6426
Al	0,6814	-1,5173	0,8059
V	0,7190	-1,5550	0,7848
Sn	0,6595	-1,6788	0,8391
W	0,557	-1,4506	0,8988
Ni	0,7193	-1,8838	0,7668
Co	0,7327	-1,4360	0,7922
Ti	0,6378	-1,5674	0,8998
Nb	0,4271	-1,9847	0,6586
B	0,6354	-1,7212	0,9811
Ca	0,5407	-2,2003	0,8570
średnia	0,5939	-1,7476	0,7438
SD	0,13	0,26	0,21
RSD	22,6	-15,1	28,0
Wszystkie	0,6679	-1,6596	0,8826

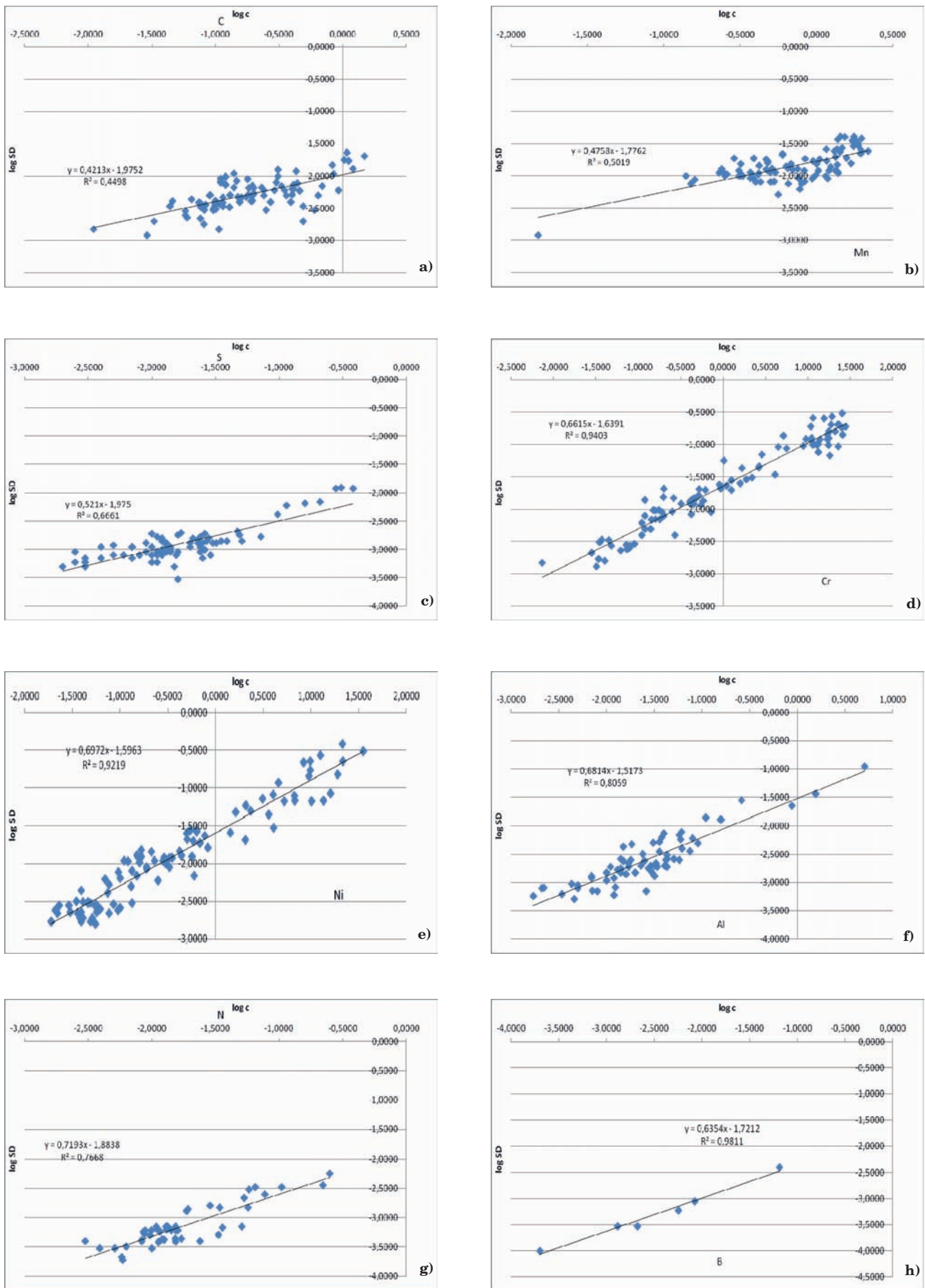
ną przez autora informacji [3] wartością 0,6. Natomiast obliczona średnia wartość wyrazu wolnego B jest zbliżona do tego parametru wyznaczonego dla wszystkich danych, i po wprowadzeniu jej do zależności (8):

$$\log \text{SR} = 0,6 \log C - 1,4 + \log(\text{HorRat}) \quad (8)$$

pozwala otrzymać wartości parametru $\log(\text{HorRat})$ rzędu -0,3, co po przeliczeniu daje wartość współczynnika HorRat około 0,5, a więc na dolnej granicy przedziału pomiędzy 0,5 i 2.

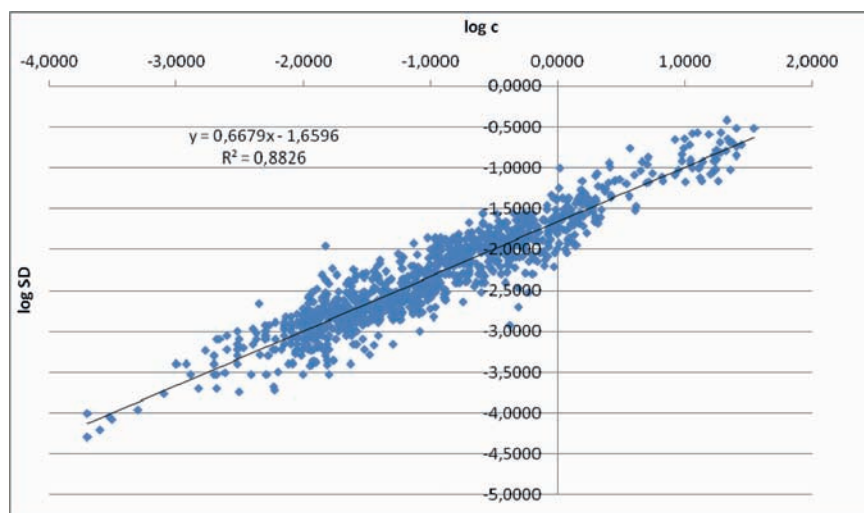
5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W artykule przedstawiono koncepcję wykorzystania równania Horwitza do oceny wyników analiz atestacyjnych certyfikowanych materiałów odniesienia. Omówiono podstawowe zagadnienia dotyczące postaci, obszarów wykorzystania równania Horwitza w światowej analizie oraz jako kryterium służące ocenie biegłości laboratoriów analitycznych. Przygotowano bazę danych obejmującą wyniki analiz atestacyjnych dla 19 pierwiastków w 113 wzorcach stalowych wyprodukowanych przez IMŻ w latach 1970–2010. Baza ta składa się z średnich zawartości (C) pierwiastków oznaczonych w poszczególnych wzorcach wraz z obliczonymi odchyleniami standardowymi analiz atestacyjnych (SD), a także wartości logarytmów $\log(C)$ i $\log(\text{SD})$. Te ostat-



Rys. 4. Zależność międzylaboratoryjnego odchylenia standardowego SD od zawartości węgla (a), manganu (b), siarki (c), chromu (d), niklu (e), glinu (f), azotu (g), boru (h), zbiór 113 wzorców stali, wyniki wszystkich analiz atestacyjnych

Fig. 4. Relationship between interlaboratory standard deviation SD and carbon (a), manganese (b), sulphur (c), chromium (d), nickel (e), aluminium (f), nitrogen (g), boron (h), content, set of 113 steel standards, results of all validation analyses



Rys. 5. Zależność międzylaboratoryjnego odchylenia standardowego SD od zawartości 19 pierwiastków, zbiór 113 wzorców stali, wyniki wszystkich analiz atestacyjnych

Fig. 5. Relationship between interlaboratory standard deviation SD and contents of 19 elements, set of 113 steel standards, results of all validation analyses

nie wartości posłużyły do wyznaczenia współczynników równania odpowiadającego swoją formułą równaniu Horwitza i porównaniu ich z nowymi współczynnikami zaproponowanymi przez reprezentantów producentów certyfikowanych materiałów odniesienia z obszaru metalurgii [3]. Nowe współczynniki powinny w lepszy sposób odzwierciedlać parametry metrologiczne metod analitycznych stosowanych w badaniach metali. Otrzymane wartości współczynnika kierunkowego: 0,59 lub 0,67 oraz wyrazu wolnego: -1,75 i 1,66 pozwalają przypuszczać, że dalsza eksploracja wyników analiz atestacyjnych pozwoli rozszerzyć obliczenia na wyniki analiz atestacyjnych również w stopach metali nieżelaznych (stopy Ni, Co, Cu, Ti, Al), a także ustalić kompromisowe, akceptowalne przez międzynarodowe środowisko

producentów certyfikowanych materiałów odniesienia, graniczne wartości dopuszczalnego wewnątrzlaboratoryjnego odchylenia standardowego, wartości docelowej niepewności pomiaru TMU w odniesieniu do niepewności atestacji wzorców.

W przyszłości przewiduje się, oprócz rozszerzenia powstałej w IMŻ bazy danych o dalsze materiały hutnicze, także dalszą współpracę z producentami certyfikowanych materiałów odniesienia z Republiki Czeskiej, Rosji i Ukrainy. Obejmowałaby ona zarówno utworzenie wielkiej bazy danych wyników obejmujących wzorce produkcji wszystkich pięciu producentów, jak i opracowanie interaktywnego oprogramowania umożliwiającego prowadzenie obliczeń w zakresie wyznaczania niepewności analiz certyfikacyjnych.

LITERATURA

1. Horwitz W.: Evaluation of Analytical Methods used for regulation of foods and drugs; *Anal. Chem.*; t. 54,(1982), s. 67A
2. Hall P., Selinger B.: A statistical justification relating interlaboratory coefficients of variation with concentration levels; *Anal. Chem.*; t. 61, (1989), s. 1465
3. Bicoovsky K.: System of the target measurement uncertainty in the analysis of technical metals; informacja niepublikowana, kwiecień 2012
4. Horwitz W., Kamps L.R., Boyer K.W.: Quality assurance in the analysis of foods and trace constituents; *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*; t.63, (1980), s. 1344
5. Albert R., Horwitz W.: A heuristic derivation of the Horwitz curve; *Anal. Chem.*, t.69, (1997), s. 789
6. Guidelines on method validation to be performed in support of analytical methods for agrochemical formulations; document CIPAC 3807
7. AOAC. „Definitions and calculations of HorRat values from interlaboratory data/2004-01-18; http://www.aoac.org/dietsupp6/Dietary-Supplement-web-site/HORRAT_SLV.pdf; 2012-12-10
8. Foster D. McLure, Jung-Keun Lee: Computation of HorRat values; *Journal of AOAC International*, t.86, (2003), s.1056
9. Boyer K.W., Horwitz W., Albert R.: Interlaboratory variability in trace element analysis; *Anal. Chem.*, t.57 (1985), s. 454
10. Horwitz W., Albert R.J.: „The Horwitz Ratio (HorRat): A useful index of method performance with respect to precision; *Assoc. Off. Anal. Chem.*; t. 89, (2006), s.1095