

Marta KUBICZEK, Grażyna STANKIEWICZ, Piotr KNAPIK, Michał KUBECKI,  
Aleksandra KWOKA, Waldemar SPIEWOK

## ROZWÓJ I ZABEZPIECZENIE JAKOŚCI INSTRUMENTALNYCH METOD BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO W ZAKŁADZIE CHEMII ANALITYCZNEJ

*W artykule omówiono postępy w rozwoju metodologii badań, wyposażenia aparaturowego, możliwości analitycznych oraz zabezpieczenia jakości w Zakładzie Chemii Analitycznej. Rozwój ten jest odpowiedzią na nowe potrzeby analityki hutniczej, ochrony środowiska, odlewnictwa, a także użytkowników wyrobów hutniczych. W Zakładzie wdrożono nowo zakupiony spektrometr OES ICP i opracowano selektywny program analityczny do oznaczania sodu i potasu w rudach żelaza, wyznaczono parametry metrologiczne oznaczania obydwu pierwiastków i przygotowano programy analityczne umożliwiające oznaczanie składu chemicznego próbek nie objętych zakresem akredytacji PCA. Opracowano metodologię umożliwiającą oznaczanie wybranych lotnych związków organicznych (LZO), uwalnianych z włókien szklanych pokrytych związkami powierzchniowymi. Wyznaczono optymalne parametry pracy układu termodesorber / chromatograf / spektrometr mas (TD-GC MS), a następnie opracowano krzywe kalibracyjne i przeprowadzono oznaczenia wybranych LZO uwalnianych z włókien szklanych. W wyniku przeprowadzonych badań opracowana została metodyka oznaczania benzenu i toluenu z zastosowaniem bezrozpuszczalnikowego przygotowania próbki. Rozszerzono bazę danych przeznaczoną do wyznaczania nowych współczynników równania Horwita dla potrzeb hutnictwa żelaza i stali. Opracowane nowe parametry równania Horwita potwierdziły wysoki poziom dokładności oznaczeń w zakresie stężeń pierwiastków powyżej 0,1%.*

*Słowa kluczowe: optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plamie indukcyjnie sprzężonej, chromatografia gazowa, spektrometria masowa, równanie Horwita, materiały odniesienia*

## DEVELOPMENT AND QUALITY ASSURANCE OF INSTRUMENTAL METHODS OF CHEMICAL COMPOSITION EXAMINATION AT THE DEPARTMENT OF ANALYTICAL CHEMISTRY

*The article discusses the progress in the development of survey methodology, apparatus equipment, analytical capacity and quality assurance at the Department of Analytical Chemistry. This development is a reaction to new demands of steel analytics, environmental protection, casting, and users of steel products. The Department implemented a newly purchased OES ICP spectrometer and a designed selective analytical programme for determining sodium and potassium in iron ores, determined metrological parameters for determining both elements and prepared analytical programmes that enable determining chemical composition in samples which are not covered by PCA's scope of accreditation. A methodology that enables determining selected volatile organic compounds (VOCs), released from fibreglass coated with surface compounds, was established. Optimum parameters for a thermal desorber / gas chromatograph / mass spectrometer (TD-GC MS) system were determined, and then calibration curves were established and selected VOCs released from fibreglass were determined. As a result of the studies, a methodology for determining new Horwitz equation coefficients for the iron and steel industry was expanded. The newly developed Horwitz equation parameters confirmed high level of accuracy of determination of elements above 0.1%.*

*Keywords: inductively coupled plasma optical emission spectrometry, gas chromatography, mass spectrometry, Horwitz equation, reference materials*

### 1. WPROWADZENIE

W artykule omówiono postępy w rozwoju metodologii badań wyposażenia aparaturowego, możliwości analitycznych oraz zabezpieczenia jakości w Zakładzie Chemii Analitycznej. Rozwój ten jest odpowiedzią na nowe potrzeby analityki hutniczej, ochrony środowiska, odlewnictwa, a także użytkowników wyrobów hut-

nicznych. W Zakładzie wdrożono nowo zakupiony spektrometr OES ICP i opracowano selektywny program analityczny do oznaczeń sodu i potasu w rudach żelaza, wyznaczono parametry metrologiczne oznaczania obydwu pierwiastków i przygotowano programy analityczne umożliwiające oznaczenie składu chemicznego próbek nie objętych zakresem akredytacji. Dla potrzeb zapewnienia jakości badań rozszerzono bazę danych

reprezentującą materiały odniesienia dla przemysłu hutnictwa żelaza i stali, przeznaczoną do wyznaczania nowych współczynników równania Horwita. Opracowane nowe parametry równania Horwita potwierdziły wysoki poziom dokładności oznaczeń w zakresie stężeń pierwiastków powyżej 0,1%.

## 2. WDROŻENIE NOWO ZAKUPIONEGO SPEKTROMETRU OES ICP DO ANALIZ WYKONYWANYCH W ZAKŁADZIE CHEMII ANALITYCZNEJ

Dla Zakładu Chemii Analitycznej zakupiony został spektrometr optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną (OES ICP) Agilent 5100 SVDV. Analiza składu chemicznego szerokiego spektrum próbek wymagała opracowania odpowiednich programów analitycznych spektrometru OES ICP. Ze względu na różnice w budowie technicznej oraz różnorodne platformy oprogramowania, nie było możliwe bezpośrednie przeniesienie dotychczasowych programów analitycznych ze spektrometru Ultima 2 do nowego spektrometru. Konieczne było opracowanie nowych programów pozwalających na prowadzenie kompleksowych badań składu chemicznego próbek.

### 2.1. MATERIAŁ, ZAKRES I METODYKA BADAŃ – USTALENIE OPTIMALNYCH WARUNKÓW WZBUDZENIA SODU I POTASU I PRZYGOTOWANIE PROGRAMÓW ANALITYCZNYCH

Opracowanie programu analitycznego oznaczania sodu i potasu dla spektrometru OES ICP Agilent 5100 SVDV wymagało przeprowadzenia optymalizacji parametrów spektrometru krytycznych dla poprawy jakości sygnału analitycznego oznaczanych pierwiastków.

Identyfikacja interferencji spektralnych pozwoliła wyeliminować podstawowe źródło błędów analitycznych, jakim są wpływy międzypierwiastkowe. Identyfikację potencjalnych źródeł interferencji przeprowadzono poprzez badanie otoczenia spektralnego linii sodu i potasu. W badaniach zarejestrowano widmo oznaczanych pierwiastków oraz widmo potencjalnych interferentów obecnych w rudach żelaza przy tej samej długości fali. Przeprowadzone badania rozpoznawcze wykazały, że linie K 766,491 nm oraz Na 589,592 nm były wolne od wpływów matrycowych.

Ustalenie optymalnych warunków wzbudzenia przeprowadzono z zastosowaniem certyfikowanego mate-

riału odniesienia rudy żelaza PI 3.22. Badanie wpływu mocy generatora plazmy wykonano rejestrując natężenie linii K 766,491 nm, Na 589,592 nm oraz natężenie emisji tła w ich otoczeniu. Jako optymalną przyjęto moc generatora 1000 W. Badanie zależności sygnału linii K i Na oraz emisji tła od przepływu argonu przez rozpylacz przeprowadzono w zakresie 0,1÷1,1 dm<sup>3</sup>/min. Jako optymalny, wybrano przepływ 0,6 dm<sup>3</sup>/min.

Pomiary stabilności sygnału analitycznego w zależności od czasu rejestracji sygnału przeprowadzono rejestrując trzykrotnie natężenie linii K 766,491 nm, Na 589,592 nm oraz natężenia tła w ich otoczeniu. Wyznaczono względne odchylenie standardowe sygnału i tła w danym przedziale czasowym. Najniższe wartości względnego odchylenia standardowego uzyskano dla czasu odczytu 8 s.

Badania optymalizacyjne przeprowadzono dla widoku prostopadłego i osiowego plazmy.

W widoku osiowym osiągnięto lepsze parametry sygnału analitycznego. W podglądzie tym natężenie linii sodu i potasu było wyższe niż w podglądzie prostopadłym, a stosunek natężeń sygnał/tło był korzystniejszy. Wartości pomiarowe rejestrowane w podglądzie osiowym charakteryzowały się większą odpornością na efekty matrycowe.

### 2.2. WYZNACZANIE PARAMETRÓW METROLOGICZNYCH METOD OZNACZANIA SODU I POTASU W RUDACH ŻELAZA

Opracowany program analityczny spektrometru OES ICP Agilent 5100 zastosowany został do wyznaczenia parametrów metrologicznych oznaczania sodu i potasu w rudach żelaza. Wykresy kalibracyjne wyznaczono na podstawie pomiarów sześciu syntetycznych roztworów sodu i potasu, w zakresie stężeń 0,05÷0,5%. Granice wykrywalności, wyznaczono na podstawie wyników analizy 10 próbek ślepych, mierzonych każda jednokrotnie. Jako granicę oznaczalności przyjęto trzykrotną wartość granicy wykrywalności (Tab. 1).

Tabela 1. Granice oznaczalności sodu i potasu

Table 1. Limits of quantification of sodium and potassium

Linia	Granica oznaczalności [%]
K 766,491 nm	0,0015
Na 589,592 nm	0,005

Badania walidacyjne przeprowadzono z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia rud żelaza. Aby wyznaczyć parametry metody związane ze stabilnością długoterminową, serie wzorców przygotowywane były w kilkutygodniowych odstępach. Na

Tabela 2. Parametry charakterystyczne metody oznaczania sodu i potasu w rudach żelaza

Table 2. Characteristic parameters of the method for determining sodium and potassium in iron ores

Materiał odniesienia	K 766,491 nm			Na 589,592 nm		
	PI 3.10	PI 3.31	PI 3.30	PI 3.31	PI 3.10	PI 3.12
Zawartość odniesienia [%]	0,022	0,092	0,18	0,037	0,054	0,27
Średnia ogólna [%]	0,0212	0,0983	0,187	0,0381	0,0545	0,260
Odchylenie standardowe powtarzalności	0,0012	0,0031	0,0030	0,0013	0,0018	0,0088
Granica powtarzalności	0,0032	0,0086	0,0085	0,0036	0,0049	0,0245
Odchylenie standardowe precyzji pośredniej	0,0019	0,0077	0,0039	0,0025	0,0028	0,0083
Granica precyzji pośredniej	0,0053	0,021	0,0109	0,0070	0,0079	0,023
Niepewność rozszerzona	0,004	0,017	0,013	0,0071	0,0070	0,0190
Odzysk [%]	96,4	106,8	103,7	103,1	100,9	96,4

podstawie uzyskanych wyników i analizy 6-punktowej krzywej kalibracyjnej, określono charakterystyczne parametry metody. Za kryterium weryfikacji ocen statystycznych przyjęto poziom ufności  $P = 0,95$ .

Parametry walidacyjne wyznaczone na podstawie czterech serii oznaczeń przedstawiono w tabeli 2.

### 2.3. PODSUMOWANIE ROZDZIAŁU 2

Opracowano program analityczny oznaczania sodu i potasu z zastosowaniem spektrometru OES ICP Agilent 5100 SVDV, co wymagało przeprowadzenia optymalizacji parametrów spektrometru krytycznych dla jakości sygnału analitycznego oznaczanych pierwiastków. Wybrano linie analityczne sodu i potasu najmniej obciążone wpływem matrycy i interferencjami międzypierwiastkowymi. Ustalono optymalną wartość mocy generatora plazmy, przepływ gazu przez rozpylacz, czas odczytu oraz prędkość obrotową pompy perystaltycznej. W badanym obszarze widma emisyjnego lepszą jakość sygnału analitycznego osiągnięto dla obserwacji osiowej. Wyznaczono średnią ogólną oznaczeń, odchylenie standardowe powtarzalności, granicę powtarzalności, odchylenie standardowe precyzji pośredniej oraz odzysk. Dodatkowo wyznaczono granice wykrywalności i oznaczalności pierwiastków. Wyznaczone parametry posłużą do przygotowania raportu walidacyjnego, stanowiącego podstawę dopuszczenia procedury przez Polskie Centrum Akredytacji, a także do przygotowania nowego wydania Procedury Badawczej 17/Chem. Wykorzystując wyniki przeprowadzonych badań, przygotowano także programy analityczne umożliwiające oznaczanie składu chemicznego próbek nie objętych zakresem akredytacji. Programy te umożliwiają badanie składu stopów metali nieżelaznych, żużli, szlamów, oraz spieków. Przygotowano również program do szybkiej analizy jakościowej składu chemicznego odpadów metalonowych.

## 3. OPACOWANIE METODYKI OZNACZANIA WYBRANYCH LOTNYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH TECHNIKĄ SPRĘŻONĄ – TERMICZNEJ DESORPCJI Z GC MS

Postęp w dziedzinie chemii analitycznej opiera się głównie na dynamicznym rozwoju technik pomiarowo-kontrolnych przy jednoczesnym ulepszaniu metod izolacji i wzbogacania analitów. W Zakładzie Chemii Analitycznej IMŻ od kilku lat prowadzone są badania związków organicznych z zastosowaniem detektora MS (Spektrometr Mas) połączonego z chromatografem gazowym. Układ taki wymusza bardzo czasochłonne i skomplikowane przygotowanie próbki do badań, a co za tym idzie ponoszenie wysokich kosztów rozpuszczalników organicznych potrzebnych do ekstrakcji i wysokie ryzyko straty analitu lub jego zanieczyszczenia. W związku z tym postanowiono opracować metodykę bezrozpuszczalnikowego przygotowania próbki do badań, opartą na wykorzystaniu techniki termicznej desorpcji. Pozwala ona na wyeliminowanie etapu ekstrakcji rozpuszczalnikami lotnego analitu ze złoża stałego sorbentu i prowadzenie oznaczeń techniką GC MS szerokiego zakresu lotnych związków. Zakres badań obejmował wyznaczenie optymalnych parametrów pra-

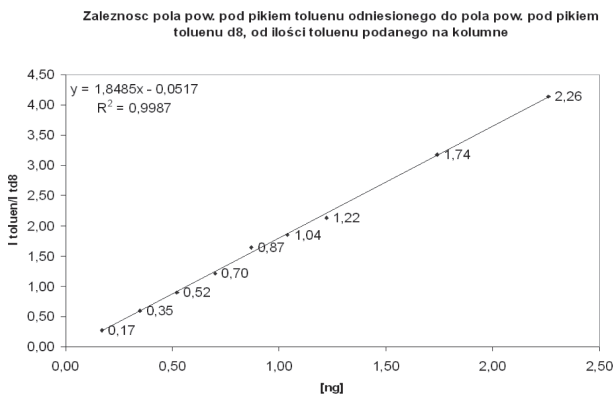
cy układu termodesorber/chromatograf/spektrometr mas, opracowanie wykresów kalibracyjnych i przeprowadzenie oznaczeń benzenu i toluenu uwalnianych z badanych materiałów.

### 3.1. MATERIAŁ, ZAKRES I METODYKA BADAŃ – PRZYGOTOWANIE UKŁADU DESORBERA TERMICZNEGO W POŁĄCZENIU Z CHROMATOGRAFEM GAZOWYM I SPEKTROMETREM MAS, PRZEPROWADZENIE KALIBRACJI

Przedmiot badań stanowiły włókna szklane pokryte związkami powierzchniowymi związanymi chemicznie z powierzchnią nośnika (rurki szklane z warstwą zewnętrzną domieszkowaną glinem). W określonych warunkach temperaturowych związki powierzchniowe ulegały termicznemu rozpadowi z uwolnieniem ściśle określonej ilości benzenu lub toluenu (lotne związki organiczne). Proces uwalniania związków lotnych zachodził w specjalnej komorze (pojemniku) układu termodesorbera. Po wprowadzeniu próbki w formie pręcika do pojemnika, pod wpływem określonej temperatury następowała desorpcja związków do przepływającego przez układ gazu nośnego. Gaz ten kierowany był do kolumny chromatograficznej, w której następował rozdział analitów, które następnie trafiały do układu detekcji (Spektrometr Mas). Opracowanie metodyki badań wymagało doboru optymalnych parametrów procesu uwalniania analitu z badanego materiału, jak i z roztworów wzorcowych. W tym celu, wykorzystując badany materiał oraz roztwory wzorcowe, przeprowadzono serie pomiarów, w których zmieniano szybkość przepływu gazu nośnego przez układ TD-GC MS oraz dobierano odpowiednie parametry pracy chromatografu gazowego. Dla uzyskania prawidłowych pików chromatograficznych badanych związków, konieczne było również zmodyfikowanie śluzy do wprowadzania próbek w układzie termodesorbera. Po ustaleniu warunków pracy układu, opracowano krzywe kalibracyjne umożliwiające przeprowadzenie analizy ilościowej. Do sporządzenia wykresów kalibracyjnych benzenu i toluenu przygotowano dwie serie roztworów wzorcowych.

### 3.2. WYNIKI ANALIZ

W wyniku przeprowadzonych badań dobrano optymalne parametry pracy układu TD-GC MS pozwalające zarówno na prawidłową desorpcję analitu z badanego materiału, a także uzyskanie prawidłowych wykresów kalibracyjnych (Rys. 1).



Rys. 1. Przykładowy wykres kalibracyjny dla toluenu  
Fig. 1. Calibration curve for toluene

**Tabela 3. Ilość benzenu uwalniana z pojedynczego włókna**  
**Table 3. Quantity of benzene released from a single fibre**

Analit	Ilość [ng]								
	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B
Benzen	0,32	0,32	0,34	0,30	0,36	0,38	0,36	0,29	0,28

**Tabela 4. Ilość toluenu uwalniana z pojedynczego włókna**  
**Table 4. Quantity of toluene released from a single fibre**

Analit	Ilość [ng]								
	1T	2T	3T	4T	5T	6T	7T	8T	9T
Toluen	1,40	1,53	0,91	1,31	1,22	0,93	0,77	1,03	1,4

Określono ilości benzenu i toluenu uwalniane z włókien szklanych. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach 3 i 4.

Uzyskane wyniki dla wybranych próbek wskazywać mogą na brak jednorodności w składzie badanego materiału. Jednoznaczna ocena badanego materiału pod kątem jednorodności wymagałaby przeprowadzenia większej ilości badań, co będzie mogło stanowić przedmiot badań w przyszłości.

### 3.3. PODSUMOWANIE ROZDZIAŁU 3

W wyniku realizacji pracy opracowana została metodyka oznaczania benzenu i toluenu z wykorzystaniem techniki bezrozpuszczalnikowego przygotowania próbki do badań. W tym celu przeprowadzono dobór optymalnych parametrów pracy układu TD-GC MS, polegający na wyznaczeniu czasu Sleep i zdefiniowaniu natężenia przepływu gazu nośnego przez chromatograf. Wyznaczono na podstawie pomiarów stężeń benzenu i toluenu w roztworach wzorcowych wykresy kalibracyjne dla tych związków. Przeprowadzono oznaczenia benzenu i toluenu uwalnianych z powierzchni szklanych pręcików.

Opracowana metodyka, pozwoli poszerzyć warsztat metod analitycznych stosowanych przy oznaczeniach związków organicznych przy wykorzystaniu układu GC MS w Zakładzie Chemii Analitycznej. Dodatkowo stanowić będzie podstawę do nawiązania współpracy z jednostkami badawczymi wprowadzającymi na rynek bezmatrycowe materiały odniesienia i poszukującymi laboratoriów, które będą w stanie te materiały kontrolować.

## 4. WYKORZYSTANIE NIEPEWNOŚCI WYNIKÓW ANALIZ SKŁADU CHEMICZNEGO, UZYSKANYCH NA DRODZE MIĘDZYNARODOWYCH EKSPERYMENTÓW MIĘDZYLABORATORYJNYCH, DO WYZNACZENIA WSPÓŁCZYNNIKÓW UOGÓLNIONEGO RÓWNIANIA HORWITZA

W 2012 roku opracowano koncepcję wykorzystania równania Horwitza do oceny wyników analiz atestacyjnych certyfikowanych materiałów odniesienia. W tym celu przygotowano bazę danych obejmującą wyniki analiz atestacyjnych dla ponad stu wzorców stali wyprodukowanych przez IMŻ w latach 1970–2010. Dane te posłużyły do wyznaczenia współczynników równania, odpowiadającego swojej formułą równaniu Horwitza. Otrzymane wartości współczynników kierunku

wych różniły się istotnie od zakładanej przez Horwitza wartości 0,8495. Potwierdziło to celowość dalszej eksploracji danych posiadanych przez IMŻ, a także zgromadzonych przez inne jednostki współpracujące z Instytutem. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono dalsze obliczenia współczynników równania Horwitza z wykorzystaniem poszerzonej bazy danych. Wszystkie te działania zmierzają do ustalenia kompromisowych, akceptowalnych przez międzynarodowe środowisko producentów certyfikowanych materiałów odniesienia granicznych wartości dopuszczalnego wewnątrzlaboratoryjnego odchylenia standardowego do badań certyfikacyjnych materiałów odniesienia, a także wartości docelowej niepewności pomiaru (TMU) w odniesieniu do niepewności atestacji wzorców.

### 4.1. PRZYGOTOWANIE NOWYCH BAZ DANYCH DO OBLICZEŃ

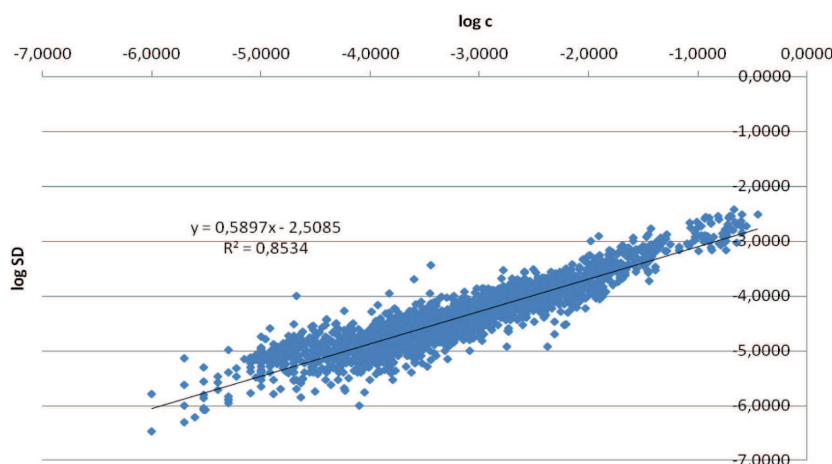
Pierwszą i podstawową bazą danych pozostał zbiór 119 wzorców stali, który wykorzystano do obliczeń w ramach pracy SW 0017. Drugą bazę stanowiła grupa 27 wzorców rud żelaza. Trzecią grupą wyników uwzględnionych w obliczeniach była baza pochodząca z firmy SPL Bohumin, obejmująca dane dla 79 wzorców i próbek stali oraz żeliw. W sumie nowa baza składa się obecnie z 2418 par wartości: średnia zawartość (C) pierwiastka – obliczone międzylaboratoryjne odchylenie standardowe (SD).

### 4.2. WYNIKI OBLICZEŃ I ICH DYSKUSJA

Zebrań dane posłużyły do wyznaczenia kolejnych, nowych współczynników równania odpowiadającego swojej formułą równaniu Horwitza, mających w sposób możliwie wierny odzwierciedlać parametry metrologiczne technik i metod analitycznych wykorzystywanych w badaniach służących rozwojowi hutnictwa żelaza i stali.

Stwierdzono, że dołączenie do zbioru wzorców stalowych odrębnej grupy materiałowej jaką są rudy żelaza nie powoduje pogorszenia korelacji między odchyleniem standardowym a zawartościami pierwiastka, a w wielu przypadkach, dzięki rozszerzeniu zakresu ich zawartości, nawet znacznie ją poprawia.

Nowe współczynniki kierunkowe równania Horwitza dla poszczególnych pierwiastków mieszczą się w przedziale od 0,51 do 0,73 natomiast współczynnik obliczony dla wszystkich wyników z trzech baz uległ zmianie: z 0,67 dla bazy „wzorce IMŻ” i 0,68 dla bazy „wzorce IMŻ + rudy żelaza” do 0,59 dla całej bazy. Na rysunku 2 przedstawiono „sumaryczny” wykres obejmujący materiały i pierwiastki uwzględnione w obliczeniach z udziałem wszystkich trzech baz.



**Rys. 2.** Zależność międzylaboratoryjnego odchylenia standardowego SD od zawartości 19 pierwiastków; zbiór stali, rud żelaza i żeliw (bazy IMŻ – stale i rudy oraz baza SPL – stale i żeliwa); wszystkie metody

**Fig. 2.** Dependence of inter-laboratory standard deviation SD on the content of 19 elements; set of steels, iron ores and cast irons (IMŻ bases – steels and ores, and SPL base – steels and cast irons); all methods

Wyrazy wolne w równaniu Horwitza znacznie różnią się od pierwotnej wartości  $-1,699$  osiągając, dla największej bazy danych, wartości z przedziału od  $-2,04$  do  $-3,08$ .

Wyznaczone wartości współczynników  $a$  i  $b$  równania Horwitza pozwalają na stwierdzenie, że dla zawartości pierwiastków powyżej  $0,1\%$  międzylaboratoryjne odchylenia standardowe są mniejsze niż odpowiednie wartości wyznaczone przez Horwitza. Natomiast dla zawartości niższych niż  $0,1\%$  – odchylenie staje się wyższe. Najprawdopodobniej wynika to z faktu, że w obszarze chemii analitycznej hutnictwa żelaza i stali znaczna część badań dotyczy zakresu wyższych zawartości składników, co wymusza odpowiednio wysoki poziom dokładności oznaczeń w tym zakresie. Natomiast dla zanieczyszczeń, często ekonomicznie i technologicznie uzasadnionym jest podawanie wyników oznaczeń z mniejszą dokładnością.

#### 4.3. PODSUMOWANIE ROZDZIAŁU 4

Rozszerzono bazę danych przeznaczoną do wyznaczenia nowych współczynników równania Horwitza mających zastosowanie w przemyśle hutnictwa żelaza i stali. Obejmuje ona obecnie wyniki analiz atestacyjnych i porównań międzylaboratoryjnych dla 244 wzorców i próbek wzorcowych stali, żeliwa i rud żelaza. Efektem przeprowadzonych obliczeń jest dalsze uściślenie

parametrów równania Horwitza w postaci nowej formuły dedykowanej szerokiej grupie materiałów przemysłu hutniczego. Uzyskane współczynniki równania Horwitza pozwalają na wyznaczanie akceptowalnych przez przemysł i jednocześnie możliwych do uzyskania w praktyce wartości TMU w odniesieniu do wyników analiz kontrolnych, a także niepewności wartości certyfikowanych produkowanych materiałów odniesienia.

W najbliższym czasie, przygotowana baza danych zostanie dołączona do bazy wyników otrzymanych w Republice Czeskiej, Rosji i Ukrainie. Firma SPL Bohumin, zajmie się obecnie przygotowaniem programu analitycznego pozwalającego na wyznaczanie docelowych niepewności pomiarów TMU z wykorzystaniem wyznaczonych współczynników równania Horwitza. W przyszłości, współczynniki uogólnionego równania Horwitza będą mogły być wykorzystane w Zakładzie Chemii Analitycznej do oceny wyników atestacji wzorców produkowanych przez IMŻ. Badania nad wyznaczeniem nowej formuły opisującej równanie Horwitza stanowią wkład w światową dyskusję na temat możliwości stosowania tego równania do szacowania dokładności wyników analiz.

**Badania wykonano w ramach pracy SW-0065 sfinansowanej z Funduszu Badań Własnych Instytutu Metalurgii Żelaza.**

#### LITERATURA

- Żyrmicki W., Borkowska-Burnecka J., Bulska E., Szmyd E.: Metody analitycznej spektrometrii atomowej – teoria i praktyka; Wydawnictwo Malamut, 2010
- Słomińska M., Konieczka P., Namieśnik J.: New matrix-free reference material for ethene in the form of optical fibres, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012, t. 405, s. 1773–1778
- Świtaj-Zawadka A., Konieczka P., Biernat J., Wójcik J., Namieśnik J.: Chemically Modified Glass Fiber as a Matrix-Free Reference Material for Volatile Compounds, Analytical Chemistry, 2005, t. 77, s. 3018–3020
- Kupiec K., Konieczka P., Namieśnik J.: Preparation of matrix-free reference materials of volatile analytes based on the controlled decomposition of surface compounds: a new concept, Annales UMCS, Chemia, 2009, t. 64, s. 246–258
- Kubiczek M., Stankiewicz G., Spiewok W.: Eksploracja wyników analiz atestacyjnych wzorców produkcji IMŻ jako bazy dla systemu oceny niepewności z wykorzystaniem równania Horwitza; Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, 2013, t. 65, nr 1, s. 7–15