

**POLITECHNIKA GDAŃSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY**

KATEDRA CHEMII ANALITYCZNEJ

mgr inż. Katarzyna Kupiec

Rozprawa doktorska

„Wytworzenie laboratoryjnego materiału odniesienia (zanieczyszczona gleba)”

Promotor pracy:
prof. dr hab. inż. Jacek Namieśnik
dr hab. inż. Piotr Konieczka

GDAŃSK 2010

Pragnę w szczególny sposób podziękować

Panu Profesorowi Jackowi Namieśnikowi

za pomoc, wsparcie oraz życzliwość podczas pisania rozprawy doktorskiej

Składam również serdeczne podziękowania

Panu dr hab. inż. Piotrowi Konieczce

za życzliwość, troskliwą opiekę, poświęcony czas przy wykonywaniu badań i redagowaniu pracy

Podziękowania kieruję również do

***Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Samorządu Województwa Pomorskiego
oraz Unii Europejskiej*** za wsparcie finansowe w trakcie realizacji badań

Dziękuję także

Pracownikom oraz doktorantom

Katedry Chemii Analitycznej za miłą i serdeczną atmosferę pracy

SPIS TREŚCI

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW.....	3
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	5
1. KONTROLA I ZAPEWNIENIE JAKOŚCI WYNIKÓW POMIARÓW ANALITYCZNYCH (QA/QC).....	5
1.1 WPROWADZENIE.....	5
1.2.1 SPÓJNOŚĆ POMIAROWA.....	6
1.2.2 NIEPEWNOŚĆ WYNIKU POMIARU.....	10
1.2.3 WALIDACJA PROCEDUR ANALITYCZNYCH.....	14
1.2.4 ROLA MATERIAŁÓW ODNIESIENIA W PROCESIE ANALITYCZNYM.....	17
1.2.5 BADANIA MIĘDZYLABORATORYJNE.....	19
II. CEL PRACY.....	27
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	28
2. SUROWIEC DO PRODUKCJI LABORATORYJNEGO MATERIAŁU ODNIESIENIA.....	28
3. STOSOWANE TECHNIKI ANALITYCZNE	28
4. PRZYGOTOWYWANIE LABORATORYJNEGO MATERIAŁU ODNIESIENIA – LRM GLEBA 1.....	29
5. BADANIE JEDNORODNOŚCI MATERIAŁU WEWNĄTRZ OPAKOWANIA ORAZ POMIĘDZY OPAKOWANIAMI.....	29
6. ORGANIZACJA BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH.....	37
6.1 UCZESTNICY.....	38
7. WYNIKI BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH.....	39
7.1 PROCEDURY ANALITYCZNE WYKORZYSTYWANE PRZEZ LABORATORIA BIORĄCE UDZIAŁ W BADANIACH MIĘDZYLABORATORYJNYCH.....	39
7.2 WYNIKI OZNACZEŃ.....	39
8. WYZNACZONE WARTOŚCI ODNIESIENIA.....	53
9. OPRACOWANIE WYNIKÓW UZYSKANYCH W TRAKCIE BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH.....	54
9.1 PORÓWNANIE WYNIKÓW OZNACZEŃ UZYSKANYCH W TRAKCIE BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH Z WARTOŚCIĄ ODNIESIENIA.....	54
9.2 WYNIKI ODBIEGAJĄCE – WYKORZYSTANIE TESTU HAMPEL’A	71
9.3 ZGODNOŚĆ WYNIKÓW UZYSKANYCH W TRAKCIE BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH Z OBLICZONĄ WARTOŚCIĄ ODNIESIENIA.....	75
9.3.1 SPRAWDZENIE ZGODNOŚCI WARTOŚCI ŚREDNICH OBLICZONYCH NA PODSTAWIE WYNIKÓW UZYSKANYCH W TRAKCIE BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH Z WARTOŚCIĄ OCZEKIWANĄ Z UWZGLĘDNIENIEM ZŁOŻONEJ NIEPEWNOŚCI WYNIKU OZNACZENIA.....	75
9.3.2 WYKORZYSTANIE „TESTU Z” DO WYELIMINOWANIA WYNIKÓW NIEZGODNYCH Z WARTOŚCIĄ ODNIESIENIA.....	77

10. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	95
IV. STRESZCZENIE.....	96
V. ABSTRACT.....	97
VI. LITERATURA.....	98
VII. SPIS DOROBKU NAUKOWEGO.....	103

SPIS SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

Skrót/akronim	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
BAM	Federal Institute for Materials Research and Testing	Federalny Instytut Badania i Testowania Materiałów
BAS	Bureau of Analysed Samples Ltd	Sekretariat Analizy Próbek (Anglia)
BIMP	Bureau International des Poids et Mesures	Międzynarodowe Biuro Miar
BSC	Brammer Standard Company Inc	
CCRMP	Canadian Certified Reference Materials Project	Projekt w zakresie certyfikowanych materiałów odniesienia (Kanada)
CEEAM	Centre of Excellence in Environmental Analysis and Monitoring	Centrum doskonałości analityki i monitoringu środowiska
CMI	Czech Metrology Institute	Instytut Metrologii w Czechach
COFRAC	Comité Francais D'Accreditation	Komitet Akredytacyjny we Francji
COMAR	Code d'Indexation des Matériaux de Référence	
EA	European co-operation for Accreditation	Europejska Współpraca w Dziedzinie Akredytacji
ENAC	Entidad Nacional de Acreditación	Narodowy Komitet Akredytacyjny w Hiszpanii
EUROCHEM		
FV	Ferroetalon Vaskut	Wzorzec miarowy żelaza
GLP	Good Laboratory Practice	Dobra Praktyka Laboratoryjna.
GSJ	Geological Survey of Japan	Służba Geologiczna Japonii
GUM	Central Office of Measures	Główny Urząd Miar
IAEA	International Atomic Energy Agency	Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej
ICH	International Conference on Harmonisation	Międzynarodowa Konferencja o Harmonizacji
ICH TJ	Institute of Nuclear Chemistry and Technology	Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
IEC	International Electrotechnical Commission	Międzynarodowa Komisja Elektrotechniczna
IFCC	International Federation of Clinical Chemistry	Międzynarodowa Federacja Chemii Klinicznej
IGS	Institute of Geological Science	Instytut Nauk Geologicznych
ILC	Interlaboratory comparison	Porównania międzylaboratoryjne
IPO	Institute of Industrial Organic Chemistry	Instytut przemysłu organicznego
IPQ	Instituto Portugues da Qualidade	Instytut Akredytacyjny w Portugalii
IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements, poprzednio Central Bureau for Nuclear Measurement	Instytut Materiałów Odniesienia i Pomiarów
ISO	International Union of Standardization	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
IUPAP	International Union of Pure Applied Physics	Międzynarodowa Unia Fizyki Czystej i Stosowanej
JAC	Japan Society for Analytical Chemistry	Stowarzyszenie Chemii Analitycznej (Japonia)
KRISS	Korea Research Institute of Standards and Science	Instytut Badań Standardów i Nauk w Korei
LGC	Laboratory of the Government Chemist	Rządowe laboratorium chemiczne
LRMs	Laboratory reference material	Laboratoryjne materiały odniesienia
NIES	National Institute for Environmental Studies	Narodowy Instytut Nauk o Środowisku (Japonia)
NIST	National Institute of Standards and Technology	Narodowy Instytut Standardów i Technologii

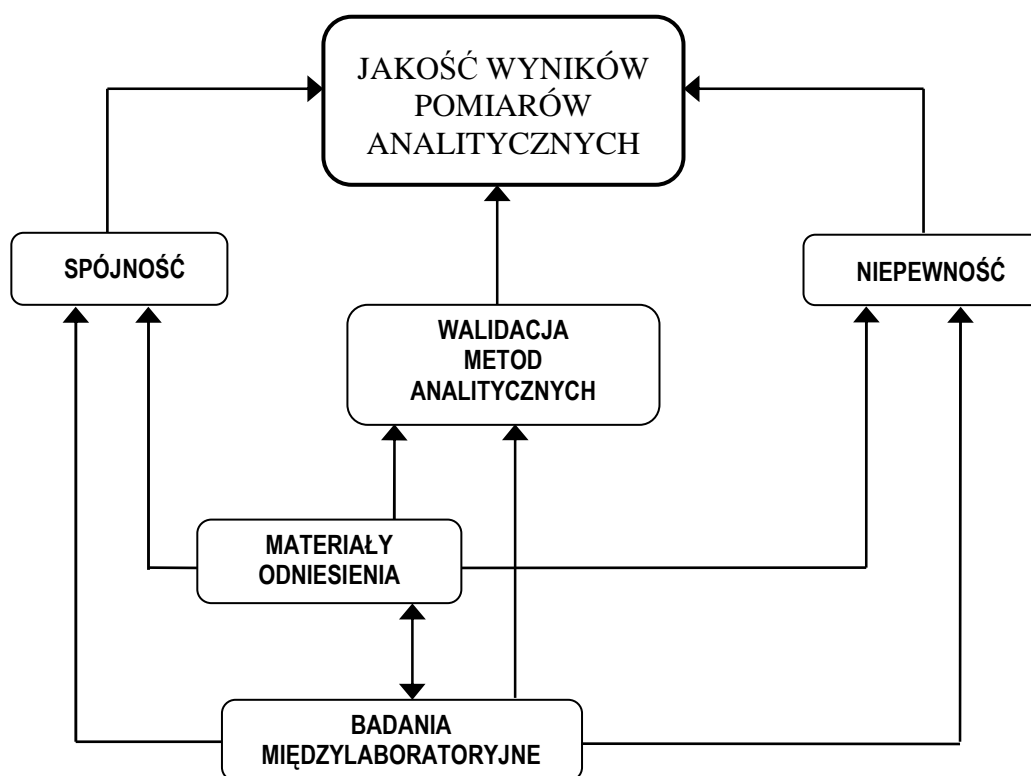
NMI	National Measurement Institute	Narodowy Instytut Miar (Australia)
NMIJ	National Metrology Institute of Japan	Narodowy Instytut Metrologii w Japonii
NRCC	National Research Council of Canada	Narodowa Kanadyjska Rada Badawcza
NRCCRM	National Research Centre for Certified Reference Materials	Narodowe Centrum Badawcze Certyfikowanych Materiałów Odniesienia (Chiny)
NRC-INMS	National Research Council of Kanada, Institute for National Measurement Standards	Narodowa Rada w Kanadzie, Narodowy Instytut Miar i Standardów
NWRI	National Water Research Institute	Narodowy Instytut Badań Wody (Kanada)
OECD	Organization for Economic Co-operation and Development	Organizacja Współpracy Gospodarczej i Rozwoju
OMIL	International Organization of legal Metrology	Międzynarodowa organizacja Metrologii Prawnej
PCA	Polish Centre for Accreditation	Polskie Centrum Akredytacji
PRMs	Primary Reference Materials	Pierwotne materiały odniesienia
PT	Proficiency tests	Badania biegłości
QCMs	Quality Control Reference Materials	Materiały do kontroli jakości
QUA-NAS	Improving the infrastructure for metrology in chemistry in the candidate new member states	Rozwój infrastruktury metrologicznej w chemii w krajach kandydujących do Unii Europejskiej
RM	Reference material	Materiał odniesienia
RTC	Resource Technology Corporation	
SCP	SCP Science	
SecRM	Secondary reference materials	Wtórne materiały odniesienia
SI	The International System of Units	Międzynarodowy Układ Jednostek Miar
SMU	Slovak Institute of Metrology	Słowacki Instytut Metrologii
TRAP-NAS	Training on the production and use of reference material in newly associated states	Szkolenie w zakresie produkcji i zastosowania materiałów odniesienia
UKAS	The United Kingdom Accreditation Service	Brytyjska Rada Akredytacyjna
USP	The United States Pharmacopeia	Farmakopea Stanów Zjednoczonych
USGS	United States Geological Survey	Inspekcja Geologiczna w Stanach Zjednoczonych
VIM	International Vocabulary of Basic and General Terms In Metrology	Międzynarodowy słownik podstawowych terminów
VI-RM	The European virtual institute for reference materiale	Europejski Wirtualny Instytut Materiałów Odniesienia

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. KONTROLA I ZAPEWNIENIE JAKOŚCI WYNIKÓW POMIARÓW ANALITYCZNYCH (QA/QC)

1.1 WPROWADZENIE

Laboratoria analityczne stają przed koniecznością przedstawiania obiektywnego dowodu swoich technicznych kompetencji oraz wiarygodności uzyskiwanych wyników. Konieczność ta wynika z faktu, iż wyniki pomiarów analitycznych, które są źródłem informacji analitycznych, stanowią podstawę do podejmowania decyzji naukowych, technicznych, ekonomicznych, a nawet politycznych, często o znaczeniu strategicznym [1-12]. Walidacja metodyk analitycznych, szacowanie niepewności, stosowanie materiałów odniesienia, uczestnictwo w międzylaboratoryjnych badaniach porównawczych i badaniach biegłości służą kontroli oraz wykazaniu jakości wyników oznaczeń (Rysunek 1).



Rysunek 1. Elementy składowe systemu kontroli i zapewnienia jakości wyników pomiarów analitycznych [13, 14].

Rola kontroli i zapewnienia jakości wyników pomiarów analitycznych staje się tym większym wyzwaniem gdy:

- oznaczany jest analit występujący w próbce na bardzo niskich poziomach stężeń (zawartości);

- skład matrycy w badanych próbkach jest bardziej złożony i zmienny;
- dostępne są próbki o małej masie (objętości).

Stosunkowo łatwo można dotrzeć do bogatego zbioru publikacji poświęconych tematyce źródeł błędów oraz praktyk związanych z kontrolą i zapewnieniem jakości. Dla osiągnięcia wzajemnej (międzynarodowej) akceptacji oznaczanych wyników laboratorium podejmują liczne działania dla osiągnięcia wysokiej jakości uzyskiwanych rezultatów. Poniżej przedstawiono najszerzej uznane normy dotyczące działalności laboratoriów w zakresie zapewnienia i kontroli jakości:

- **Normy PN-EN ISO serii 9000:**

- **ISO 9000** – “Systemy zarządzania jakością – Podstawy i terminologia” – zawiera definicje terminów związanych z jakością, zarządzaniem, organizacją, procesami, produktem, zgodnością itd. (ok. 80 terminów), a także problemy podejścia procesowego, oceny systemu jakości itd.
- **ISO 9001** – “Systemy zarządzania jakością – Wymagania”.
- **ISO 9004** – „Systemy zarządzania jakością – Wytyczne do doskonalenia” – opiera się ściśle na normie ISO 9001, jest jednak wygodniejsza do stosowania.

- **Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2005** – “Ogólne wymagania dotyczące laboratoriów badawczych i wzorcujących”. Przedstawia kryteria dotyczące laboratoriów, które zamierzają wykazać, że są kompetentne technicznie, stosują skuteczny system zarządzania, są zdolne do przedstawienia miarodajnych wyników wzorcowań oraz badań. Norma ta stanowi podstawę do akredytacji laboratorium przez jednostkę akredytującą (w Polsce – Polskie Centrum Akredytacji).

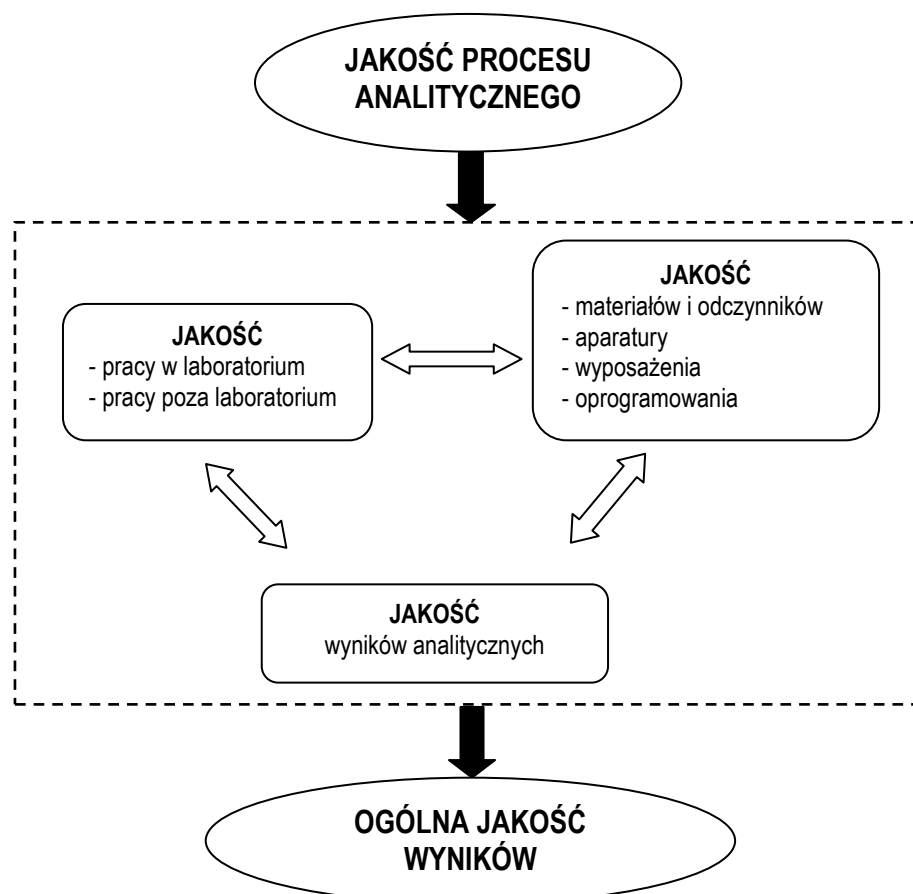
- Wytyczne **OECD** dotyczące **Dobrej Praktyki Laboratoryjnej (GLP)**. Celem Zasad Dobrej Praktyki Laboratoryjnej jest promowanie jakości i wiarygodności uzyskiwanych wyników badań, od momentu ich planowania, aż po właściwe przechowywanie danych źródłowych i sprawozdań, tak by możliwe było prześledzenie toku badania lub jego całkowite odtworzenie.

- oraz ich krajowe i branżowe odpowiedniki.

Na Rysunku 2 przedstawiono schematycznie elementy składowe jakości procesu analitycznego [13, 14].

1.2.1 SPÓJNOŚĆ POMIAROWA

Jednym z istotnych elementów służących zapewnieniu kontroli i jakości wyników pomiarów jest spójność pomiarowa.



Rysunek 2. Elementy składowe jakości procesu analitycznego [13, 14].

Współczesne wymagania dotyczące spójności pomiarowej zostały ujęte w ISO/IEC 17025:1999, która to norma została przyjęta jako EN ISO/IEC 17025:2000 [14]. Normę tę wprowadziły niemal wszystkie kraje europejskie, w tym także Polska jako PN-EN ISO/IEC 17025:2001.

W międzynarodowym słowniku terminów metrologicznych pt. *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology* (VIM – 1993) [15] zawarta jest definicja spójności pomiarowej - jest to *właściwość wyniku pomiaru lub wzorca jednostki miary, polegająca na tym, że można je powiązać z określonymi odniesieniami, na ogół z wzorcami państwowymi lub międzynarodowymi jednostkami miar za pośrednictwem łańcucha porównań, z których wszystkie mają określone niepewności.*

Zapewnienie spójności pomiarowej, a co za tym idzie zapewnienie miarodajności pomiarów, jest tym elementem chemii analitycznej, na który obecnie kładziony jest duży nacisk. Dlatego też pojęcia „spójność pomiarowa” i nierozdzielnie z nią związana „niepewność” stanowią dwa kluczowe zagadnienia we współczesnej metrologii w dziedzinie

chemii analitycznej. W celu uzyskania pełnego i poprawnego obrazu, spójność pomiarowa powinna być rozpatrywana w czterech aspektach jako [16]:

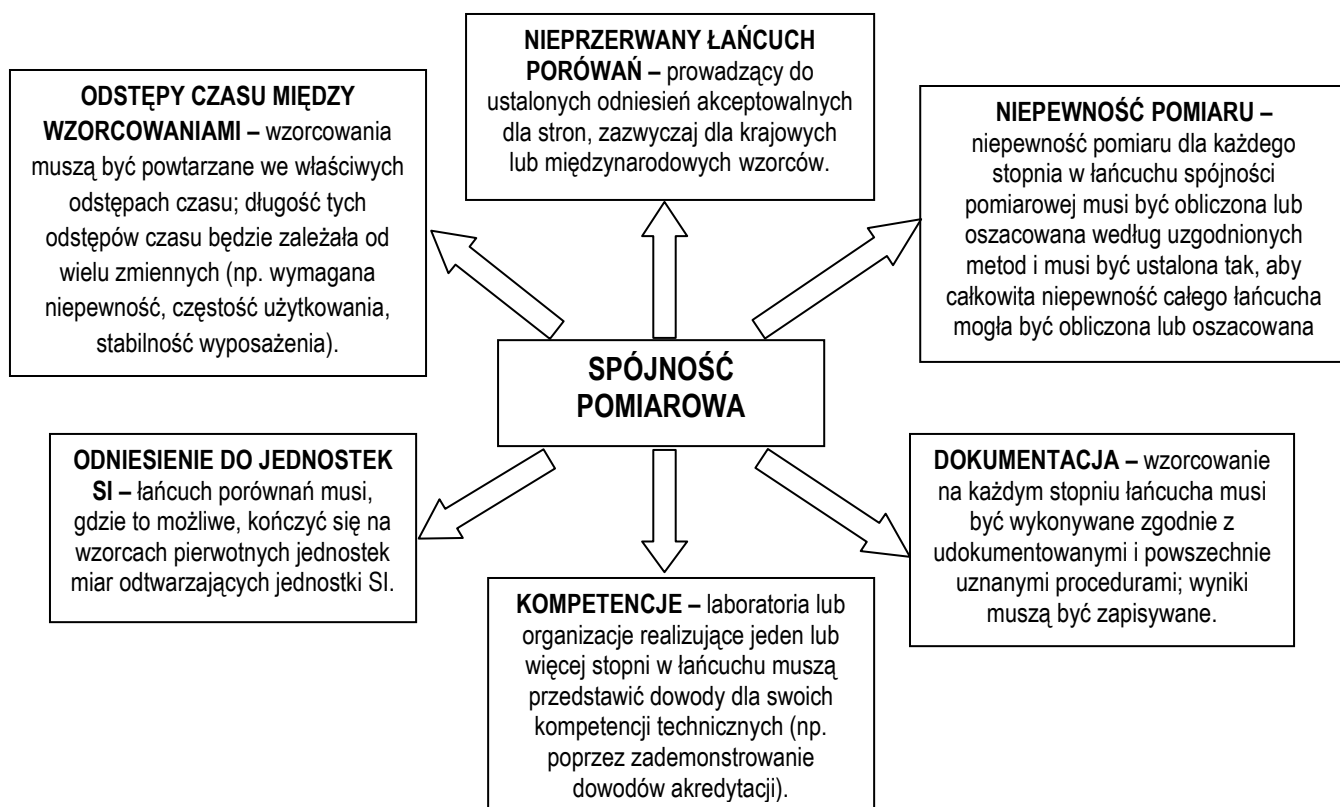
- **spójność pomiarowa wyników analitycznych**, czyli właściwość uzyskanych wyników analitycznych odniesiona do określonych materiałów odniesienia przez nierozzerwalny łańcuch porównań niepewności związanych z odpowiednimi materiałami odniesienia (certyfikacja, historia ich produkcji);
- **spójność pomiarowa stosowanych wzorców**, czyli właściwość wartości wzorców, która może być powiązana z materiałami odniesienia przez nierozzerwalny łańcuch porównań wszystkich niepewności związanych z materiałami odniesienia oraz udokumentowanej historii ich produkcji (w której znaczące cechy, takie jak: jednorodność, trwałość, pochodzenie, muszą być jasno przedstawione);
- **spójność pomiarowa przyrządu pomiarowego**, a więc szczegółowa i aktualna historia pracy przyrządu pomiarowego zawierająca opisy instalacji, awarii, godzin pracy, obróbki próbek i innych parametrów związanych z konkretnym przyrządem, ze specjalnym naciskiem na utrzymanie, kalibrację i naprawy;
- **spójność pomiarowa metod (procedur) analitycznych**, czyli możliwość otrzymywania spójnych wyników po poprawnym procesie walidacji całego toku postępowania analitycznego.

Spójność pomiarowa charakteryzowana jest przez sześć podstawowych elementów (Rys. 3) [17]:

- ▶ nieprzerwany łańcuch porównań;
- ▶ niepewność pomiaru;
- ▶ gromadzenia odpowiedniej dokumentacji;
- ▶ spełnienia wymogu odpowiedniego procesu kompetencji;
- ▶ odniesienia do jednostek SI;
- ▶ zapewnienia odpowiedniego odstępu czasu pomiędzy kolejnymi operacjami wzorcowań (kalibracji).

Określenie spójności pomiarowej w pomiarach chemicznych napotyka wiele trudności wynikających z konieczności z przygotowania próbki przed właściwym procesem pomiarowym. Do najważniejszych należy zaliczyć:

- określenie, co jest przedmiotem pomiaru (oznaczenia);
- występowanie interferencji;
- jednorodność próbki;



Rysunek 3. Podstawowe elementy charakteryzujące spójność pomiarową [17].

- trwałość próbek;
- przygotowanie próbki (każda operacja fizykochemiczna powoduje zaburzenie łańcucha spójności pomiarowej, co oznacza konieczność dokładnego określania sposobu postępowania);
- prawidłowość wykonania pomiaru;
- określenia wartości liczbowej niepewności jaką jest obciążony wynik analityczny.

Istotną rolę w procesie zapewnienia spójności pomiarowej odgrywają materiały odniesienia [17, 18]. W wyniku ich zastosowania można zapewnić powiązania z wzorcami, czyli uzyskać spójność pomiarową, a tym samym ogólnoświatową zgodność pomiarów. Problem zapewnienia spójności pomiarowej w przypadku materiałów odniesienia odtwarzających właściwości chemiczne polega na dostępności wzorców o wymaganym poziomie zawartości analitów, wyznaczonym z odpowiednią dokładnością (przewyższającą dokładność stosowanej metodyki analitycznej). Biorąc pod uwagę fakt, iż większość analitów występuje w badanych próbkach na poziomie śladów i ultraśladów, wytwarzanie odpowiednich materiałów odniesienia stanowi ogromne wyzwanie i jest procesem pracochłonnym oraz kosztownym. Mimo to należy produkować materiały odniesienia zwracając na ich bezdyskusyjną przydatność w zakresie:

- oceny poprawności nowych procedur analitycznych;
- porównania procedur już wprowadzonych do praktyki analitycznej;
- porównania i sprawdzania kompetencji laboratoriów.

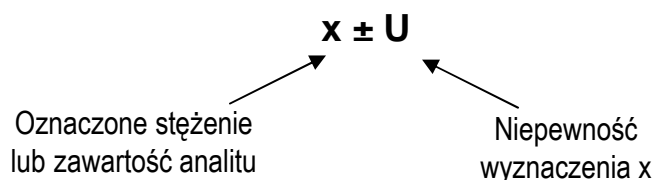
Spójność pomiarową w pomiarach chemicznych przy wykorzystaniu materiałów odniesienia można realizować za pomocą czystych substancji wzorcowych stosowanych w kalibracji lub certyfikowanych materiałów odniesienia. Nabycie materiałów odniesienia u producenta o potwierdzonej renomie zapewnia zachowanie spójności pomiarowej dla danej wartości wraz z podaną wartością niepewności. Przy wyborze materiału odniesienia kierować się należy głównie zgodnością składu matrycy i stężenia analitu. Ponadto należy uwzględnić podaną przez producenta wartość niepewności i ocenić jej wpływ na budżet niepewności stosowanej procedury analitycznej [14, 19-31].

1.2.2 NIEPEWNOŚĆ WYNIKU POMIARU

Kolejnym elementem służącym kontroli oraz wykazaniu jakości wyników jest niepewność wyniku pomiaru.

Już w XVIII wieku uświadomiono sobie, że żaden wynik pomiaru nie będzie zgodny z założoną wartością prawdziwą. Przy każdym pojedynczym pomiarze popełnia się pewien błąd wynikający z losowości odczytu wartości mierzonej. Zaobserwowano zatem, iż zawsze powstaje pewna różnica pomiędzy wartością mierzoną i jej wartością prawdziwą. Jednym z pierwszych myślicieli, który zastanawiał się właśnie nad kwestią rozkładu dla tej przypadkowej różnicy, czyli błędu pomiaru był angielski matematyk Thomas Simpson (1710 - 1761). Od tego czasu można zaobserwować ogromny postęp w zakresie sposobu wyrażania błędów pomiarowych, które są źródłem niepewności.

Nie ma wątpliwości, że w chwili obecnej, laboratoria powinny potrafić rzetelnie wyznaczać wartości niepewności przypisane do podawanych wyników oznaczeń. Wynik rzetelnej analizy chemicznej ma postać:



Podanie niepewności wyniku jest również potwierdzeniem, iż laboratorium pracuje zgodnie z uznanymi międzynarodowymi standardami. Ponadto laboratoria podając wynik z przypisaną mu niepewnością są zmuszone do przeprowadzenia szczegółowej analizy

stosowanej procedury pomiarowej oraz oceny czynników wpływających na jakość wyników (dodatkowo służy to lepszej kontroli i zapewnieniu jakości wyników pomiarów). Istotne jest aby chemicy analitycy zrozumieli, iż wyznaczanie niepewności jest skutecznym narzędziem pozwalającym na ocenę stosowanej procedury pomiarowej. Z powyższych faktów wynika, iż w obecnych czasach umiejętność poprawnego obliczania niepewności wyniku pomiaru jest niezbędnym narzędziem w codziennej pracy analityka.

Na podstawie międzynarodowej normy ISO (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement) dotyczącej niepewności pomiarowej w 1995 roku uzgodniono i zaakceptowano następujące instytucje międzynarodowe odpowiedzialne za pomiary, które przedstawiono w Tabeli 1 [32].

Tabela 1. Instytucje międzynarodowe odpowiedzialne za pomiary, których działalność jest ściśle związana z jakością pomiarów [32].

Lp.	SKRÓT	NAZWA OBCOJĘZYCZNA	NAZWA POLSKOJĘZYCZNA
1	BIMP	Bureau International des Poids et Mesures	Międzynarodowe Biuro Miar
2	IEC	International Electrotechnical Commission	Międzynarodowa Komisja Elektrotechniczna
3	IFCC	International Federation of Clinical Chemistry	Międzynarodowa Federacja Chemii Klinicznej
4	ISO	International Union of Standardization	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna
5	IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej
6	IUPAP	International Union of Pure Applied Physics	Międzynarodowa Unia Fizyki Czystej i Stosowanej
7	NIST	National Institute of Standards and Technology	Narodowy Instytut Standardów i Technologii
8	OMIL	International Organization of Legal Metrology	Międzynarodowa organizacja Metrologii Prawnej

Jak już wcześniej wspomniano niepewność jest podstawową właściwością każdego pomiaru. Występuje zawsze i to na każdym etapie każdej procedury pomiarowej. Niepewność pomiaru jest składową niepewności wszystkich pojedynczych etapów postępowania analitycznego. Należy zatem określić źródła oraz typy niepewności dla poszczególnych etapów jednostkowych procedury analitycznej [33-37].

Należy rozważyć następujące czynniki które mogą wносить swój udział w wartości całkowitej niepewności pomiaru (nie wszystkie z nich są istotne we wszystkich przypadkach):

1. definicja mierzonej wielkości;
2. próbkowanie;
3. transport, przechowywanie i postępowanie z próbkami;

4. przygotowanie próbek (do badań, np. dzielenie, obróbka mechaniczna, obróbka chemiczna, itp.);
5. środowiskowe i warunki pomiaru;
6. personel wykonujący badania;
7. zmiany w procedurze badania;
8. przyrządy pomiarowe;
9. wzorce wykorzystywane do wzorcowania i materiały odniesienia;
10. oprogramowanie i/lub, ogólnie rzecz biorąc, metody związane z pomiarem;
11. niepewność wynikająca z korelacji wyników pomiarów uwzględniającej składniki systematyczne.

Ponieważ obliczanie niepewności wyniku analizy i związane z tym pojęcia są na razie mało znane w Polsce przedstawiono i zdefiniowano te, które są powszechnie używane w trakcie przyjmowania odpowiednich założeń i obliczania budżetu niepewności [38]:

- **NIEPEWNOŚĆ POMIARU** – parametr związany z wynikiem pomiaru, określający przedział wokół wartości przyjętej (obliczonej najczęściej jako wartość średnia), w którym na założonym poziomie prawdopodobieństwa można spodziewać się wystąpienia wartości oczekiwanej;
- **STANDARDOWA NIEPEWNOŚĆ POMIARU** - niepewność pomiaru przedstawiona i obliczona jako odchylenie standardowe;
- **ZŁOŻONA STANDARDOWA NIEPEWNOŚĆ WYNIKU OZNACZENIA** – standardowa niepewność wyniku oznaczenia y , której wartość jest obliczona na podstawie niepewności parametrów wpływających na wartość wyniku analizy z zastosowaniem prawa propagacji niepewności;
- **NIEPEWNOŚĆ WZGLĘDNA** – stosunek niepewności do wielkości mierzonej;
- **ROZSZERZONA NIEPEWNOŚĆ** – wielkość określająca przedział wokół uzyskanego wyniku analizy, w którym można, na odpowiednim przyjętym poziomie istotności (prawdopodobieństwa), spodziewać się wystąpienia wartości oczekiwanej;
- **WSPÓŁCZYNNIK ROZSZERZENIA** – wartość liczbowa użyta do pomnożenia złożonej standardowej niepewności wyniku oznaczenia w celu uzyskania rozszerzonej niepewności; wartość współczynnika zależy od przyjętego poziomu prawdopodobieństwa (np. dla 95% wynosi 2) oraz rozkładu zmiennej losowej (wynik pomiaru); wartość współczynnika rozszerzenia jest najczęściej wybierana z przedziału 2 – 3;
- **NIEPEWNOŚĆ TYPU A** – metoda szacowania niepewności na podstawie pomiarów statystycznych (oparta na wartości odchylenia standardowego serii pomiarów);

● NIEPEWNOŚĆ TYPU B – metoda szacowania niepewności wykorzystująca inne sposoby niż statystyczne metody obróbki zbiorów wyników:

- wcześniejsze doświadczenia,
- wcześniejsze wyniki podobnych badań,
- dostarczone przez producenta specyfikacje wykorzystywanych instrumentów, stosowanych odczynników, naczyń miarowych,
- wyniki zaczerpnięte z wcześniejszych raportów, np. dotyczące kalibracji,
- niepewność obliczona na podstawie wyników badań dla materiału odniesienia.

W dokumencie zatytułowanym „Wytyczne EA dotyczące wyrażania niepewności w badaniach ilościowych” wydanym w 2003 roku zawarte są wytyczne dotyczące doskonalenia przez laboratoria wyznaczania niepewności. Jeśli jest to możliwe, laboratoria powinny uwzględniać [39]:

- ▶ najnowsze dane pochodzące z wewnętrznego sterowania jakością badań, w celu rozszerzenia bazy statystycznej do szacowania niepewności;
- ▶ nowe dane z udziału w porównaniach międzylaboratoryjnych lub badaniach biegłości;
- ▶ nowelizacje istniejących norm;
- ▶ określone dokumenty zawierające wytyczne dla określonych dziedzin badań.

Jednostki akredytujące powinny być w stanie modyfikować swoje wymagania dotyczące niepewności pomiaru, odpowiednio do rozwoju wiedzy w tym obszarze. Prawdopodobnie w dłuższym okresie czasu, różnice dotyczące wymagań w stosunku do różnych dziedzin i tego jak wyznaczać niepewność pomiaru będą się zmniejszały. Tym niemniej zaleca się aby laboratoria wybierały najbardziej odpowiednie podejście dla swoich dziedzin i wyznaczały niepewność pomiaru w takim stopniu, na ile jest to właściwe do planowanego zakresu wykorzystania tej informacji [40].

Istnieje wiele korzyści dla laboratoriów wynikające z wyznaczania wartości liczbowej niepewności [39, 41-45]. Są to między innymi:

- niepewność pomiaru pomaga w sposób ilościowy w ważnych problemach, takich jak sterowanie ryzykiem i wiarygodność wyników badań;
- stwierdzenie dotyczące niepewności może reprezentować bezpośrednią korzyść w konkurencyjności poprzez wartość dodaną i znaczenie dla wyniku;
- wyznaczanie niepewności daje punkt wyjścia do optymalizacji procedur badawczych poprzez lepsze rozumienie procesu badawczego.

- wiedza o ilościowych wpływach pojedynczych wielkości na wynik badania podwyższa pewność metody badawczej. Środki korygujące mogą być wdrażane bardziej skutecznie i przez to stawać się również bardziej efektywne pod względem kosztów;
- koszty wzorcowania mogą zostać zmniejszone, jeżeli podczas wyznaczania niepewności może być wykazane, że poszczególne wielkości wpływające pochodzące od niepewności związanej z wzorcowaniem) nie mają istotnego udziału w niepewności;
- klienci, tacy jak jednostki certyfikujące wyroby, potrzebują informacji dotyczących niepewności związanej z wynikami, kiedy potwierdzają zgodności ze specyfikacjami.

Na uwagę zasługuje fakt, iż w ostatnich latach wydanych zostało prawie 20 książek, naukowych i ponad 10 przewodników (dostępnych również w wersji elektronicznej na stronach internetowych takich instytucji jak BIPM, OIML, NIST, EUROCHEM czy EA) dotyczących wyrażania niepewności pomiaru [41, 46].

1.2.3 WALIDACJA PROCEDUR ANALITYCZNYCH

Kolejnym narzędziem wykorzystywanym w procesie kontroli oraz zapewnieniu jakości wyników pomiarów jest walidacja procedur analitycznych.

Według normy ISO/IEC 17025 *walidacja jest potwierdzeniem, przez zbadanie i potwierdzenie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione szczególne wymagania dotyczące konkretnie zamierzonego zastosowania*. Świadczy o tym, że laboratorium panuje nad metodą i wydaje miarodajne wyniki badań. Pomimo wysokich kosztów związanych z walidacją, jej zaniechanie może okazać się kosztowniejsze, w sytuacji gdy zostanie podważona przez zleceniodawcę jakość wykonanego oznaczenia (badania), natomiast laboratorium nie potrafi wykazać, że zastosowana metoda była odpowiednia do otrzymanego zlecenia, a wydany wynik poprawny. Dokładna znajomość charakterystyki metody daje możliwość jej doskonalenia, adaptacji do specyficznych potrzeb zleceniodawcy, pozwala na uzyskanie do oszacowania niepewności pomiaru i co najważniejsze, umożliwia prawidłową interpretację wyników. Ponadto walidacja metod dostarcza informacji o kompetencjach technicznych laboratorium w procesie akredytacji [47-50].

Podstawowe etapy procesu walidacji przedstawiono na Rysunku 4.

Aby uzyskać miarodajne efekty w wyniku przeprowadzenia procesu walidacji należy wziąć pod uwagę szereg wymagań. Jako najważniejsze należy wymienić:

- stosowanie substancji porównawczych i pomocniczych o odpowiedniej znanej czystości (certyfikowane);
- stosowanie sprawdzonej aparatury;

- wykonywanie badań przez personel o odpowiednich kwalifikacjach;
- dokumentowanie każdego etapu procesu walidacji.

Metoda powinna być walidowana, kiedy należy wykazać, że jej parametry są odpowiednie do konkretnego analitycznego problemu. Może to dotyczyć następujących sytuacji [51]:

- opracowywana jest nowa metodyka analityczna;
- prowadzone są próby rozszerzenia zakresu stosowalności znanej metodyki analitycznej, np. oznaczania danego analitu, ale w innej matrycy;
- kontrola jakości stosowanej metodyki wykazała zmienność jej parametrów w czasie;
- dana metodyka analityczna ma być wykorzystywana w innym laboratorium (różnym od tego, w którym była już poddana procesowi walidacji) bądź z zastosowaniem innej aparatury, czy też oznaczenia mają być wykonywane przez innego analityka;
- przeprowadza się porównanie nowej metody analitycznej ze znaną metodą odniesienia.

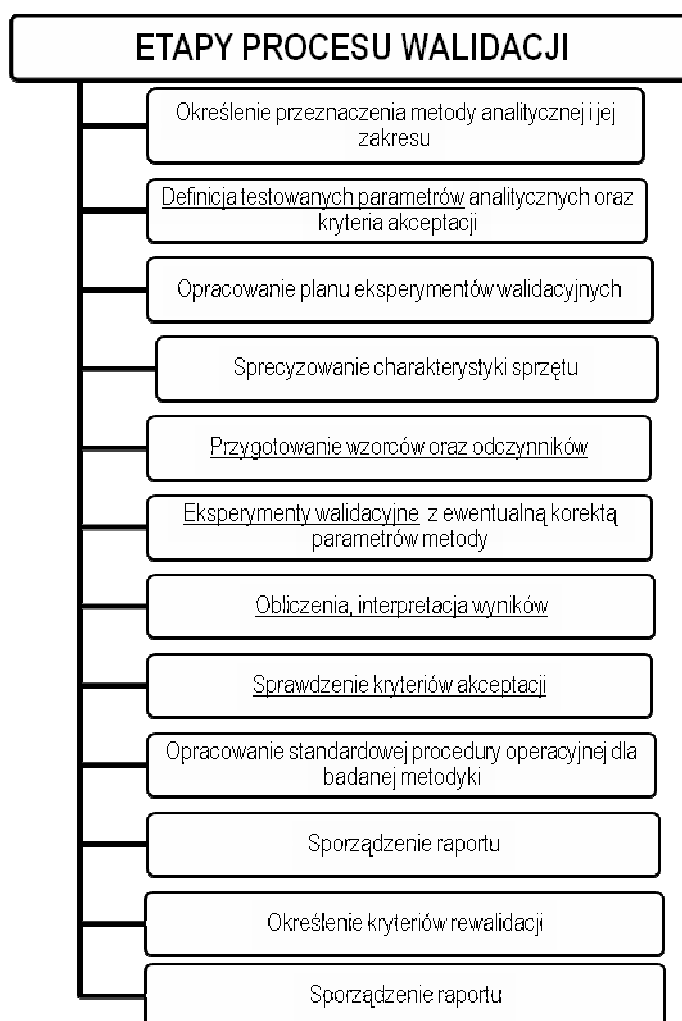
Walidację opisuje się głównie za pomocą różnych parametrów walidacyjnych. Im więcej parametrów wchodzących w skład procesu walidacji metody analitycznej, tym więcej czasu należy poświęcić na jego przeprowadzenie. Z kolei im bardziej restrykcyjne są założenia wartości granicznych (oczekiwanych) odpowiednich parametrów, tym częściej należy sprawdzać, kalibrować czy wręcz „rewalidować” daną metodykę analityczną. Nie zawsze istnieje konieczność przeprowadzania pełnego procesu walidacji metodyki analitycznej. Należy wówczas określić, który z parametrów powinien być włączony do tego procesu.

W Tabeli 2 zestawiono parametry, które zgodnie z rekomendacją *International Conference on Harmonisation (ICH)* [52, 53] i zaleceniami *The United States Pharmacopeia (USP)* [49] powinny być włączone do procesu walidacji.

Należy podkreślić, iż celem walidacji nie jest ocena analityka wykonującego oznaczenia lub ocena laboratorium. Walidacja służy przede wszystkim do określenia parametrów analitycznych danej procedury pomiarowej. Oznacza to, iż walidacja jest przydatnym narzędziem pozwalającym na ocenę jakości wyników, szczególnie w odniesieniu do wymiany towarów, ustalania aktów prawnych czy badaniach naukowych.

Tabela 2. Zestawienie parametrów metody analitycznej podlegającej procesowi walidacji zalecane przez *International Conference on Harmonisation (ICH)* [52, 53] i *The United States Pharmacopeia (USP)* [49].

PARAMETRY	ICH	USP
Precyzja - powtarzalność - precyzja pośrednia - odtwarzalność	✓ ✓ ✓	✓
Dokładność	✓	✓
Granica wykrywalności	✓	✓
Granica oznaczalności	✓	✓
Specyficzność/selektywność	✓	✓
Liniowość	✓	✓
Zakres pomiarowy	✓	✓
Odporność		✓
Elastyczność		✓



Rysunek 4. Podstawowe etapy procesu walidacji metodyki analitycznej.

1.2.4 ROLA MATERIAŁÓW ODNIESIENIA W PROCESIE ANALITYCZNYM

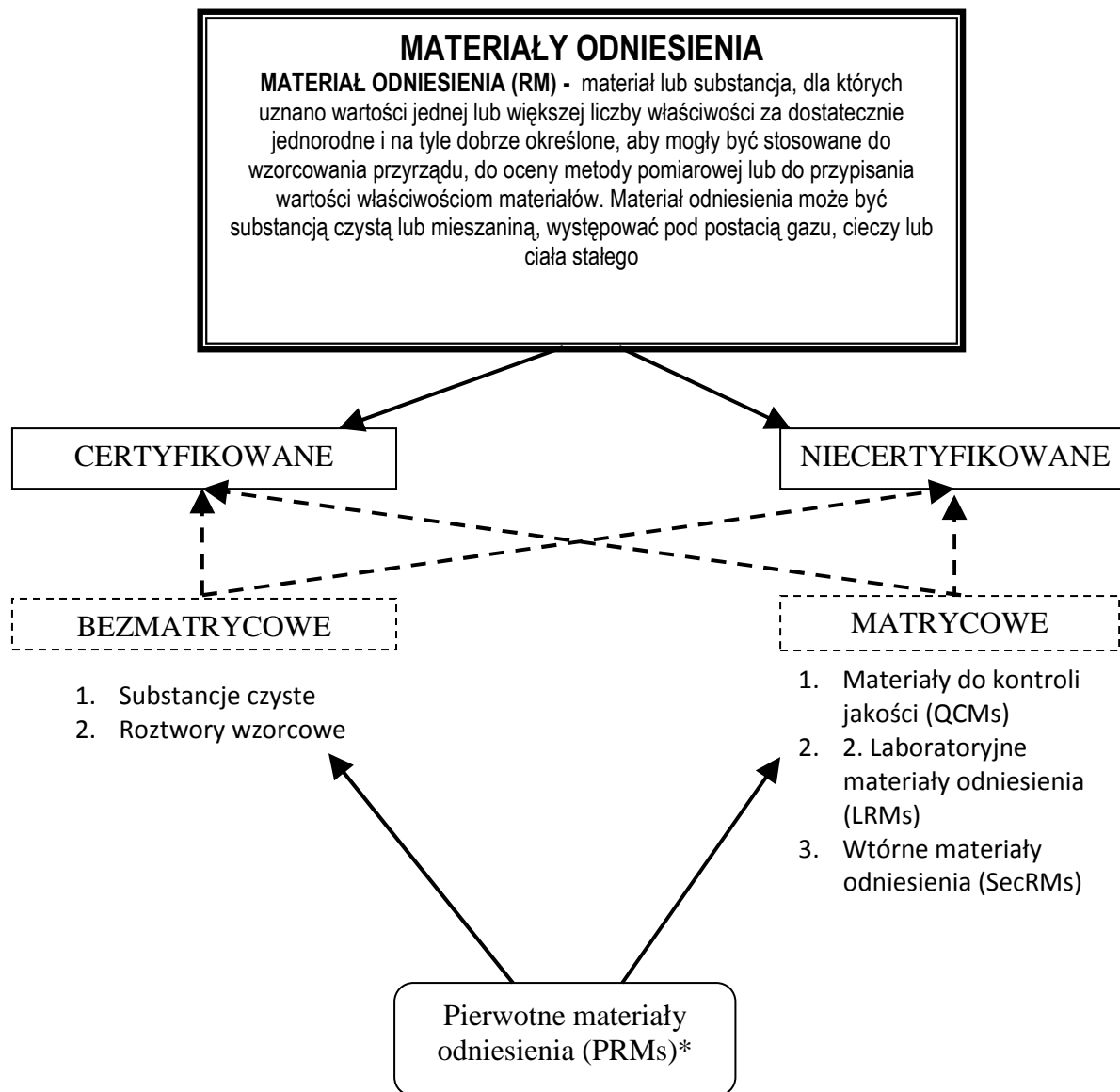
Kolejnym i bardzo istotnym elementem systemu zapewnienia i kontroli jakości wyników pomiarów analitycznych są materiały odniesienia.

Materiały odniesienia odgrywają istotną rolę we wszystkich elementach systemu zapewnienia jakości wyników pomiarów. Komisja Europejska od ponad 30 lat wspiera programy badawcze ukierunkowane na poprawę jakości pomiarów fizycznych, biologicznych i chemicznych przez używanie odpowiednich materiałów odniesienia [13, 53-56]. Temat perspektyw ich stosowania w Europie i na świecie jest przedmiotem licznych dyskusji. Aktualnie co najmniej kilkadziesiąt firm wytwarza materiały odniesienia. Jednak najszersze spektrum tego typu materiałów oferują firmy *National Institute of Standards and Technology* w Stanach Zjednoczonych i *Institute for Reference Materials and Measurements* w Belgii. Istnieje również szereg krajowych instytucji zaangażowanych w wytwarzanie materiałów odniesienia, są to m.in. *Instytut Chemii i Techniki Jądrowej* w Warszawie oraz *Okręgowy Urząd Miar* w Łodzi. W Tabeli 3 przedstawiono listę aktualnych producentów i dystrybutorów materiałów odniesienia. Ponadto należy przypomnieć, iż w ostatnich latach Unia Europejska finansowała, aż trzy projekty (w ramach V Programu Ramowego Unii Europejskiej) poświęcone problematyce wytwarzania materiałów odniesienia w praktyce analitycznej (Tabela 4). Pracownicy Katedry Chemii Analitycznej (Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej) byli zaangażowani w realizację zadań w ramach tych projektów, a ponadto brali udział w realizacji projektu *Centre of Excellence in Environmental Analysis and Monitoring* (CEEAM, www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/). W ramach tego projektu również były realizowane zadania związane z problematyką materiałów odniesienia.

Tak ogromne zainteresowanie materiałami odniesienia w obecnych czasach wynika z faktu, iż jakość wyników pomiarów odgrywa niezmiernie ważną rolę w funkcjonowaniu współczesnego społeczeństwa. Są one wykorzystywane przy podejmowaniu decyzji wpływających na jakość życia, oraz w procesie wymiany towarów i usług na całym świecie.

W praktyce stosuje się szeroką gamę materiałów odniesienia, a ilość materiałów dostępnych na rynku ciągle rośnie. Biorąc jednak pod uwagę ich znaczenie w procesie kontroli, zapewnienia jakości wyników oraz potrzeb harmonizacji i wzajemnego porównywania analiz pomiarów analitycznych jest ich ciągle mało i nie spełniają współczesnych wymagań [57-62].

Na Rysunku 5 schematycznie przedstawiono klasyfikację materiałów odniesienia wykorzystywanych w analizie chemicznej.



Rysunek 5. Klasyfikacja materiałów odniesienia w analityce chemicznej [14, 26, 53].

* tylko certyfikowane materiały odniesienia

Obecnie problemem jest to, że laboratoria analityczne, badając ten sam surowiec, otrzymują różne wyniki, co gorsza, często nawet nie wiedząc o tym. W nauce taka sytuacja jest niedopuszczalna i może być jedną z przyczyn dezawuowania profesjonalizmu środowisk naukowych. Dlatego największym wyzwaniem jest wytworzenie nowych materiałów odniesienia, które są niezbędne dla zapewnienia kontroli jakości wyników analitycznych [63, 64].

Tabela 4. Informacje na temat projektów europejskich poświęconych problematyce materiałów odniesienia [57, 58].

Akronim	Pełna nazwa projektu	Czas realizacji	Strona domowa
TRAP-NAS	Szkolenie w zakresie produkcji i zastosowania materiałów odniesienia (ang. <i>Training on the production and use of reference material in newly associated states</i>)	2002-2003	http://www.ist-world.org/ProjectDetails.aspx?ProjectId=2499dde8b2774bef929943cdde296a94
VI-RM	Europejski Wirtualny Instytut Materiałów Odniesienia (ang. <i>The European virtual institute for reference materiale</i>)	2003-2005	www.virm.net/
QUA-NAS	Rozwój infrastruktury metrologicznej w chemii w krajach kandydujących do Unii Europejskiej (ang. <i>Improving the infrastructure for metrology in chemistry in the candidate new member states</i>)	2003-2005	http://www.ist-world.org/ProjectDetails.aspx?ProjectId=bcbd3b1afd8c4c7bab3c96a7f1b2b448
CEEAM	Centrum doskonałości analityki i monitoringu środowiska (ang. <i>Centre of Excellence in Environmental Analysis and Monitoring</i>)	2003-2005	www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/

Jednoznaczność otrzymywanych wyników badań laboratoryjnych znacznie przyspieszy i ułatwi podejmowanie decyzji przez urzędników reprezentujących instytucje i organizacje najwyższego szczebla. Ponadto społeczeństwu, dziś tak żywo zainteresowanemu środowiskiem naturalnym, znacznie łatwiej będzie wyrobić sobie opinię na temat spraw dla ludzi najistotniejszych, które dziś - przez sprzeczne opinie środowisk naukowych - wzbudzają niepotrzebne kontrowersje. Chodzi tu między innymi o prawdziwe, a nie wymaginowane, przyczyny chorób cywilizacyjnych, szczególnie nowotworowych, związanych m.in. z zanieczyszczeniem środowiska [65-68].

1.2.5 BADANIA MIĘDYLABORATORYJNE

Uczestnictwo w badaniach międzylaboratoryjnych jest kolejnym narzędziem służącym kontroli oraz zapewnienie jakości wyników pomiarów analitycznych. Przede wszystkim daje możliwość porównania własnych rezultatów z wynikami otrzymanymi przez inne laboratoria oraz udowodnienia swoich kompetencji, co może być szczególnie istotne dla laboratoriów akredytowanych oraz ubiegających się o akredytację. Ponadto uczestnictwo w badaniach międzylaboratoryjnych pozwala na poszukiwanie i wykrycie niespodziewanych błędów na podstawie porównania z zewnętrznym wzorcem oraz poprzednimi własnymi wynikami, a w

Tabela 3. Informacje na temat produkcji oraz dystrybutorów materiałów odniesienia (RMs) (certyfikowanych i niecertyfikowanych) [26, 69-72].

Lp.	Skrót	Instytucja	Kraj	Strona WWW
1.	BSC	Brammer Standard Company Inc	USA	http://www.brammerstandard.com/
2.	BAS	Bureau of Analysed Samples Ltd	Anglia	http://www.basid.co.uk/bas.htm
3.	CCRMP	Canadian Certified Reference Materials Project	Kanada	http://www.nrcan.gc.ca/mms/canmet-mtb/mmsl-lmsm/ccrmp/ccrmp-e.htm
4.	COMAR	Code d'Indexation des Matériaux de Référence	Niemcy (sekretariat)	http://www.comar.bam.de/
5.	CMI	Czech Metrology Institute	Czeska Republika	http://www.cmi.cz/
6.	BAM	Federal Institute for Materials Research and Testing	Niemcy	http://www.bam.de/
7.	FV	Ferroetalon Vaskut	Węgry	http://2theta.com/nabidka/refmat/modry.htm
8.	GSJ	Geological Survey of Japan	Japonia	http://www.aist.go.jp/GSJ/
9.	GUM	Główny Urząd Miar	Polska	http://www.gum.gov.pl/en/site/
10.	IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements, poprzednio Central Bureau for Nuclear Measurement	Belgia	http://www.irmm.jrc.be/
11.	IGS	Institute of Geological Science	Anglia	http://www.see.leeds.ac.uk/research/igs/index.htm
12.	ICHtJ	Instytut Chemii i Techniki Jądrowej	Polska	http://www.ichtj.waw.pl/
13.	IPO	Instytut przemysłu organicznego	Polska	http://www.ipo.waw.pl/
14.	IAEA	International Atomic Energy Agency	Austria	http://www-naweb.iaea.org/nahu/nmrm/
15.	JAC	Japan Society for Analytical Chemistry	Japonia	http://www-naweb.iaea.org/nahu/nmrm/nmrm2003/proucer/jac.htm
16.	KRISS	Korea Research Institute of Standards and Science	Korea	http://www.kriss.re.kr/
17.	LGC-Promochem	Laboratory of the Government Chemist (LGC-Promochem)	Anglia	http://www.lgc.co.uk
18.	CENAM	National Center of Metrology	Meksyk	http://www.cenam.mx/
19.	NIES	National Institute for Environmental Studies	Japonia	http://www.lgcpromochem.com
20.	NIST	National Institute of Standards and Technology	USA	http://www.nist.gov/
21.	NMI	National Measurement Institute	Australia	http://www.measurement.gov.au
22.	NMIJ	National Metrology Institute of Japan	Japonia	http://www.nmij.jp/
23.	NRCCRM	National Research Centre for Certified Reference Materials	Chiny	http://www.nrccrm.org.cn
24.	NRCC	National Research Council of Canada	Kanada	http://imb-ibm.nrc-cnrc.gc.ca/crmp
25.	NRC-INMS	National Research Council of Kanada, Institute for National Measurement Standards	Kanada	http://www.inms-ienm.nrc-cnrc.gc.ca/
26.	NWRI	National Water Research Institute	Kanada	http://www.nwri.ca/nlet/crm-e.html
27.	RTC	Resource Technology Corporation	USA	http://www.rt-corp.com/
28.	SCP	SCP Science	Kanada	http://www.scpscience.com/regions/en_can/default_can.asp
29.	SMU	Slovak Institute of Metrology	Słowacja	http://www.smu.gov.sk/eng/main.html
30.	USGS	U.S. Geological Survey	USA	http://www.usgs.gov/
31.	VI-RM	Virtual Institute for Reference Materiale	Włochy (biuro)	http://www.virm.net/

przypadku wykrycia błędów - podjęcie działań korygujących. Uczestnictwo danego laboratorium w porównaniach międzylaboratoryjnych jest dobrowolny bądź wymuszony przez wymagania prawne lub akredytacyjne [73-76].

Badania międzylaboratoryjne można poddać klasyfikacji ze względu na ich program, co zostało schematycznie przedstawione na Rysunku 6 [73-79].

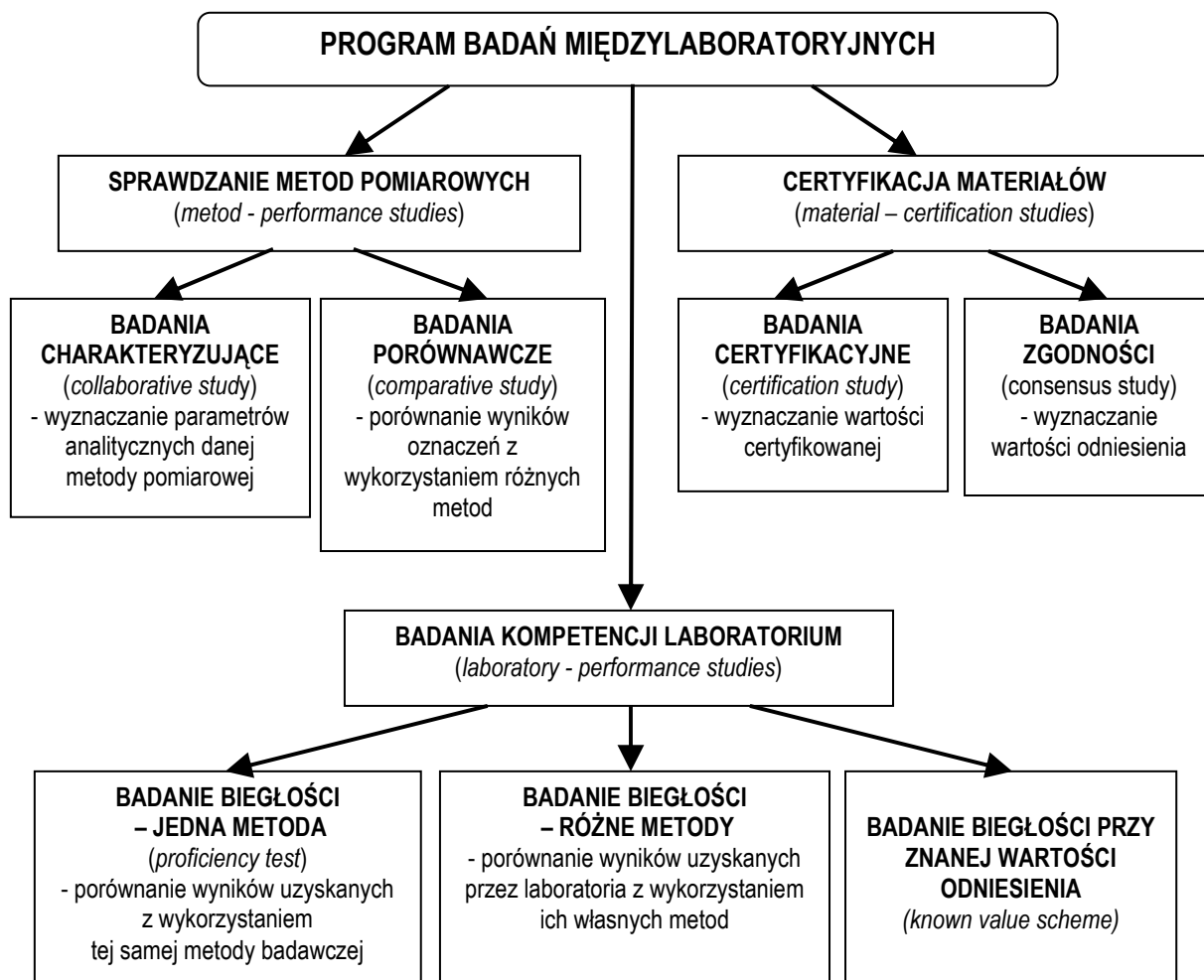
W przypadku wyznaczania parametrów analitycznych metodyki pomiarowej (*Method – performance study*) wszyscy uczestnicy, postępując zgodnie z tym samym protokołem, przy wykorzystaniu jednakowych metodyk testowych oznaczają wyszczególnione protokołem wielkości w partii identycznych próbek testowych. Badania tego typu służą oszacowaniu parametrów analitycznych badanej metodyki analitycznej.

W przypadku badania kompetencji laboratoriów (*Laboratory – performance study*) uczestnicy otrzymują do zanalizowania jedną lub większą ilość trwałych, homogenicznych próbek testowych. Wykorzystać mogą w tym celu wybraną lub rutynowo stosowaną procedurę badawczą. Uzyskane wyniki mogą być porównywane z wynikami pozostałych uczestników badania lub ze znaną albo wyznaczoną (gwarantowaną) wartością odniesienia. Badania tego typu mogą być przeprowadzane wśród laboratoriów akredytowanych, lub ubiegających się o akredytację, w celu skontrolowania jakości prowadzonych oznaczeń oraz kompetencji pracowników. W takim przypadku organizator może wymagać stosowania danej metody pomiarowej lub może ogólnie ograniczyć wybór metod do podanej przez siebie listy.

W przypadku badań związanych z certyfikacją materiałów (*Material – certification study*) przyporządkowuje się wartość odniesienia (*reference value*) odpowiedniej wielkości (stężeniu lub właściwości) w materiale testowym lub próbce badanej, zazwyczaj materiałów z określoną niepewnością. W tego rodzaju badaniach zazwyczaj uczestniczą wybrane laboratoria referencyjne, a celem jest analiza materiału, kandydata na materiał odniesienia. W przypadku tym konieczne jest stosowanie metody zapewniającej oszacowanie stężenia (lub innej właściwości charakteryzującej) obciążonego najmniejszym błędem oraz najmniejszą wartością wyznaczonej niepewności [73].

Badanie międzylaboratoryjne można również podzielić w zależności od założonego celu na cztery podstawowe typy:

- **Badania biegłości** (PT), których celem jest ocena kompetencji laboratoriów uczestniczących;
- **Badania normalizacyjne**, których celem jest badanie sprawności metodyki pomiarowej;



Rysunek 6. Klasyfikacja porównawczych badań międzylaboratoryjnych ze względu na typ prowadzonych badań [73-79].

- **Badania certyfikacyjne**, których celem jest charakterystyka danego materiału/próbki badanej;
- **Porównania międzylaboratoryjne (ILC)**, których celem jest sprawdzenie kompetencji własnego laboratorium lub porównanie kompetencji dla grupy laboratoriów.

Spośród wyżej wymienionych typów porównań międzylaboratoryjnych największą popularnością cieszą się badania biegłości. Dzieje się to za sprawą szerokiej gamy możliwości sprawdzania osiągnięć i kompetencji zarówno indywidualnych analityków posługujących się specyficzną metodą analityczną, jak również do oceny danej metodyki pomiarowej. W zależności od celu, badania biegłości mają różny przebieg i charakter. Najogólniej rzecz biorąc można je podzielić na [80-85]:

- ▶ otwarte - dostępne dla każdego zgłaszającego chęć partycypacji laboratorium;

- ▶ zamknięte - przeznaczone dla zaproszonych przez organizatora uczestników.

Organizatorami badań międzylaboratoryjnych są głównie różnego typu jednostki akredytujące oraz instytucje publiczne i komercyjne, takie jak:

- Brytyjska Rada Akredytacyjna (UKAS);
- Komitet Akredytacyjny we Francji (COFRAC);
- Narodowy Komitet Akredytacyjny w Hiszpanii (ENAC);
- Instytut Akredytacyjny w Portugalii (IPQ).

W ostatnich latach coraz większa liczba krajowych instytutów, prywatnych firm i uczelni angażuje się w organizację badań międzylaboratoryjnych (Tabela 5).

Polskie Centrum Akredytacji, które jest krajową jednostką akredytującą upoważnioną do akredytacji jednostek certyfikujących, kontrolujących, laboratoriów badawczych i wzorcujących przedstawia wymagania dotyczące realizacji poszczególnych etapów programów badań biegłości [86, 87]. Wymagania dotyczą organizatorów oraz uczestników porównań międzylaboratoryjnych, które są warunkiem utrzymania i udzielenia akredytacji (Rysunek 7) [88].

Organizatorami programów porównań międzylaboratoryjnych, akceptowanymi przez PCA, mogą być (lecz nie ograniczają się tylko do nich) [85, 89, 90]:

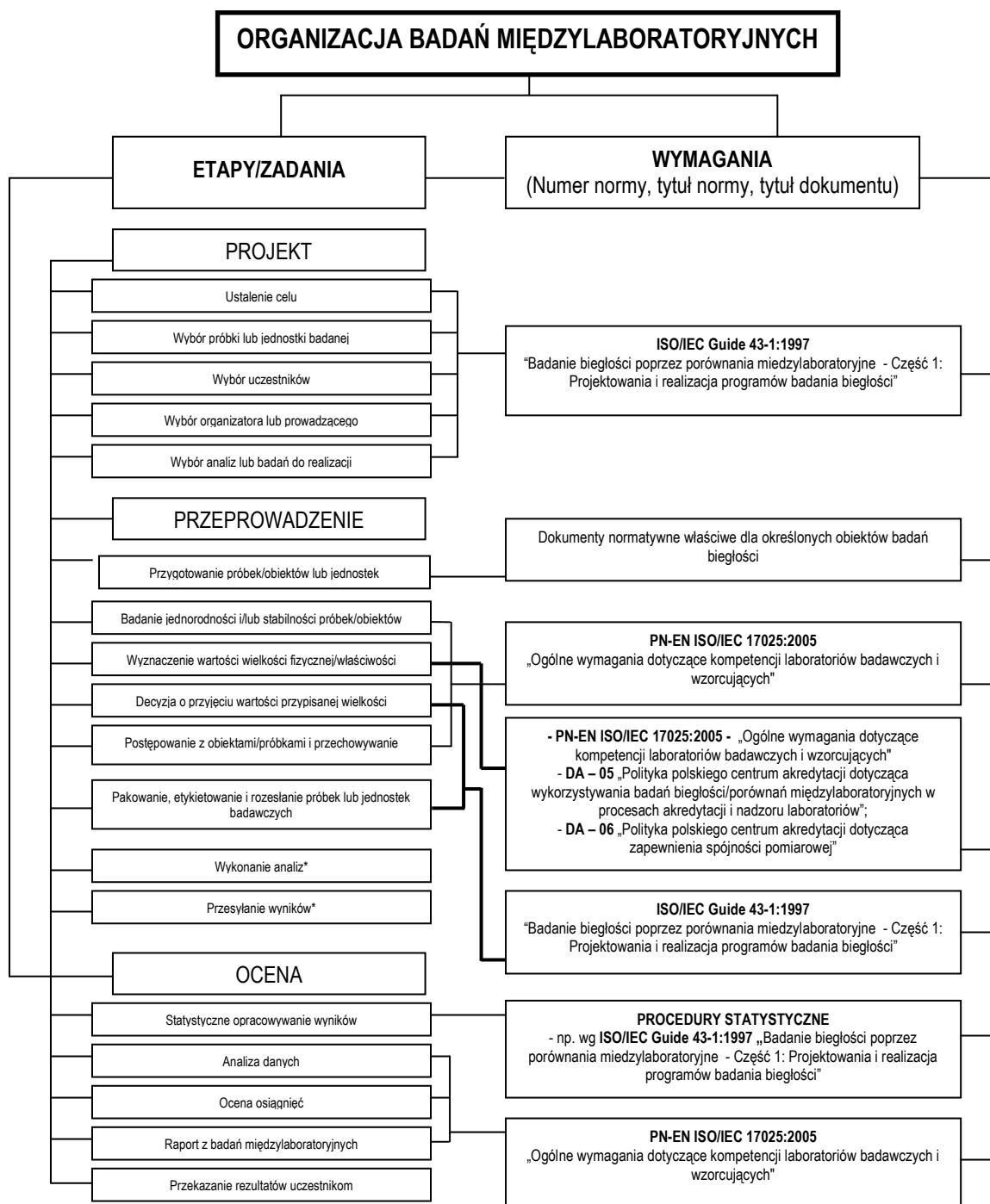
- krajowe jednostki akredytujące;
- komercyjni organizatorzy programów badań biegłości;
- regionalne lub międzynarodowe organizacje zrzeszające jednostki akredytujące;
- organy stanowiące;
- przemysł lub organizacje/zrzeszenia producentów.

W dokumencie pt. „Polityka polskiego centrum akredytacji dotycząca wykorzystywania badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru laboratoriów” wydanym przez PCA w 2008 roku zostały przedstawione warunki dobrego uczestnictwa w badaniach biegłości/porównaniach międzylaboratoryjnych do, których powinny się stosować laboratoria. Są to następujące warunki [85]:

- ▶ badania/pomiary/wzorcowania powinno realizować się w sposób identyczny z normalnie przyjętą praktyką postępowania z próbkami/przyrządami pomiarowymi od momentu otrzymania ich w laboratorium;
- ▶ należy uczestniczyć w programach badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych z częstością odpowiednią do rodzaju i wielkości świadczonych usług badawczych lub wzorcowania;

Tabela 5. Wykaz krajowych instytutów, prywatnych firm i uczelni organizujących badania międzylaboratoryjne w ostatnich latach [91-93].

ORGANIZATOR BADAŃ	LATA	ZAKRES BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH
Pracownia Analiz, Centrum Badań Ekologicznych PAN	2009	pH - 6
	2010	pH - 7
Pracownia Analiz, Centrum Badań Ekologicznych PAN (pod patronatem Stowarzyszenia Fermat)	2009-2010	Wody naturalne
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska Łódź, Delegatura w Piotrkowie Trybunalskim	2009	gleby i osady ściekowe
Wojewódzka Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Rzeszowie, Oddział Laboratoryjny w Rzeszowie	2009	<ul style="list-style-type: none"> • obecność pałeczek z grupy coli; matryca: mleko; • zawartość żelaza; matryca: żywność wzbogacona; • zawartość kwasu sorbowego, zawartość kwasu benzooesowego, ekstrakt ogólny; matryca: napój bezalkoholowy.
Centralne Laboratorium Pomiarowo-Badawcze Spółka z o.o w Jastrzębie-Zdrój	2009	badania fizykochemicznych popiołu z węgla
		badania fizykochemicznych węgla
Gdańska Fundacja Wody w Gdańsku	2010	mikrobiologia wody
		mikrobiologiczna analiza żywności
		fizyczno-chemiczna analiza wody
		chemiczna analiza ścieków
Pracownia Biologiczna BIOM w Pile	2009	analizy osadów ściekowych
Steins Laboratorium Sp. z o.o w Malborku	2010	chemiczne i mikrobiologiczne analizy produktów mleczarskich
LGC Standards Sp. z o.o. w Łomiankach	2010	woda, woda ściekowa, gleby i osady, ścieki, ekotoksykologia
		mikrobiologiczne i fizykochemiczne analizy wody, żywności, napojów
Pracownia Analiz Centrum Badan Ekologicznych PAN (pod patronatem Stowarzyszenia Fermat)	2010	mikrobiologia mleka w proszku
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Zakład Chemii Analitycznej, Warszawa	2006	Rośliny 6 – oznaczanie śladowych zawartości pierwiastków w grzybach suszonych (maślak sitarz)
	2007	Rośliny 7 - oznaczanie śladowych zawartości pierwiastków w grzybach suszonych (pieczarka)
	2008	Rośliny 8 - oznaczanie śladowych zawartości pierwiastków w materiale roślinnym (pieczarka)
	2009	Rośliny 9 - oznaczanie śladowych zawartości pierwiastków w grzybach suszonych (borowik szlachetny)
	2010	Rośliny 10 - oznaczanie śladowych zawartości pierwiastków w cebuli suszonej
Instytut Zootechniki – PIB, Krajowe Laboratorium Pasz, Lublin	2007	Pasze PT 2007 – oznaczanie składników pokarmowych i składników mineralnych



Rysunek 7. Etapy organizacji badań międzylaboratoryjnych. Przedstawiono normy i dokumenty, w których są zawarte warunki utrzymania i udzielenia akredytacji laboratorium [74, 88, 94-96].

- ▶ powinno się oznaczać wyniki w badanej/mierzonej próbce dla wszystkich cech objętych zakresem akredytacji albo wykonywać wszystkie wzorcowania, które są dostępne w konkretnym programie badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych;
- ▶ należy poddać analizie wszystkie wyniki badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych i potencjalne trendy układania się wyników, a szczególnej analizie poddawać wszystkie wątpliwe i niezadowolające wyniki oraz podejmować skuteczne działania zapobiegające i działania korygujące. Wszystkie te analizy i działania powinny być w pełni udokumentowane.

Ponadto laboratoria akredytowane mają obowiązek przekazania do PCA w styczniu każdego roku rocznego sprawozdania o swoim uczestnictwie w programach badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych, które powinno zawierać następujące informacje (wykorzystują wskazany formularz) [85]:

- nazwa programu wraz z datą realizacji;
- organizator i jego system zarządzania jakością dotyczący programu;
- obiekty badań/materiały/matryce i oznaczane cechy albo nazwy przyrządów pomiarowych;
- kryteria stosowane w programie;
- warunki uczestnictwa dotyczące każdej cechy/wielkości mierzonej;
- krótka informacja o rezultatach i własnej analizie wyników uczestnictwa i podjętych działaniach zapobiegawczych i działaniach korygujących, jeśli wystąpiła potrzeba ich przeprowadzenia.

Polskie Centrum Akredytacji może zwrócić się do poszczególnych laboratoriów o przesłanie całej dokumentacji dotyczącej uczestnictwa w określonych programach badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych.

W przypadku braku uczestnictwa w programach badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych laboratoria są zobowiązane do wyjaśnień. PCA może wskazać obowiązkowe uczestnictwo. W przypadkach, kiedy odpowiednie programy badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych nie są dostępne, PCA zaleca, by laboratoria, których to dotyczy, organizowały porównania międzylaboratoryjne z innymi laboratoriami we własnym zakresie. Porównania takie mogą obejmować dwa laboratoria, chociaż preferuje się udział większej liczby uczestników, co może być bardziej użyteczne.

Polskie Centrum Akredytacji przyjęło następujące kryteria akceptacji uzyskanych rezultatów stosowane przy ocenie osiągnięć laboratoriów badawczych:

- żaden wynik dotyczący badanych cech/pomiarów nie może znaleźć się w grupie wyników niezadowolających;

- w przypadku wykorzystania wskaźnika Z przy ocenie uzyskanych rezultatów dopuszcza się 20% wyników w grupie wątpliwych ($2 < |Z| < 3$).

Spełnienie przedstawionych powyżej wymagań podczas uczestnictwa w różnych badaniach biegłości/porównaniach międzylaboratoryjnych jest obowiązkowe jako jeden z wielu warunków uzyskania/utrzymania akredytacji przez laboratoria [85].

II. CEL PRACY

Materiały odniesienia (jak już wcześniej wspomniano) pełnią kluczową rolę w systemach kontroli i zapewnienia jakości wyników pomiarów analitycznych. Ich stosowanie jest niezbędne zarówno w trakcie procesu walidacji procedur analitycznych jak i w trakcie rutynowej kontroli wykorzystywanych procedur. Głównym ograniczeniem w stosowaniu certyfikowanych materiałów odniesienia jest ich wysoka cena, która wynika z długiego i kosztownego procesu wytwarzania materiału odniesienia.

Alternatywą dla drogich materiałów typu CRM jest stosowanie laboratoryjnych materiałów odniesienia, szczególnie do wewnątrzlaboratoryjnej kontroli wyników pomiarów i procedur.

W Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej od wielu lat prowadzone są badania nad wytwarzaniem nowych materiałów odniesienia.

Obecnie podjęto się produkcji laboratoryjnego materiału odniesienia, którym jest „Gleba zanieczyszczona przez metale i trwałe związki organiczne” – **LRM gleba 1**. W ramach tego zadania przeprowadzone zostały następujące prace:

1. uzyskanie surowca na przyszły LRM (gleba pobrana z okolic Obwodnicy Trójmiejskiej);

2. przygotowanie odpowiedniej ilości gleby, jej homogenizacji oraz rozdozowanie do opakowań (ok. 400 pojemników);

3. zbadanie jednorodności (przyszłego LRM) w ramach jednego opakowania i między opakowaniami w oparciu o wyniki oznaczeń wybranych parametrów:

► zawartości metali:

- Hg (z wykorzystaniem techniki atomowej spektroskopii absorpcji połączonej z techniką zimnych par)

- Cu, Zn, Mn, Mg (z wykorzystaniem techniki atomowej spektroskopii absorpcyjnej ze wzbudzeniem w płomieniu po ich wyekstrahowaniu z gleby);

- ▶ zawartość wody (metoda Karla - Fischera);
- ▶ zawartość węgla całkowitego (z wykorzystaniem układu do oznaczania węgla całkowitego z kulometrycznym oznaczeniem końcowym);
- ▶ zawartości WWA (techniką chromatografii gazowej (GC/MS) z jonizacją za pomocą strumienia elektronów).

4. Zorganizowanie badań międzylaboratoryjnych, których celem jest zgromadzenie dostatecznie dużej liczby wyników analitycznych od laboratoriów – uczestników wykorzystujących różne procedury ilościowego oznaczania zawartości: jak największej liczby metali, analitów z grupy trwałych związków organicznych, całkowitego węgla organicznego oraz zawartości wody w badanych próbkach materiału. Utworzona w ten sposób baza danych uzupełniona o nasze własne oznaczenia, stanowić będzie podstawę wyznaczenia wartości odniesienia oraz informacyjnych dla przyszłego nowego laboratoryjnego materiału odniesienia;

- ▶ opracowanie raportu i certyfikatu, a następnie rozesłanie ich uczestnikom badań międzylaboratoryjnych.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2. SUROWIEC DO PRODUKCJI LABORATORYJNEGO MATERIAŁU ODNIESIENIA

- Zanieczyszczona gleba, w ilości ok. 70 kg, pobrana z okolic Obwodnicy Trójmiejskiej w pobliżu dużej stacji benzynowej.

3. STOSOWANE TECHNIKI ANALITYCZNE

W trakcie poszczególnych etapów procesu wytwarzania laboratoryjnego materiału odniesienia („Gleba zanieczyszczona przez metale i trwałe związki organiczne” - **LRM gleba**

1) stosowano następujące techniki analityczne:

- atomową spektroskopię absorpcyjną (ASA) z atomizacją w płomieniu - *SansAA, GBC Scientific Equipment firmy Dual* (do oznaczania zawartości metali w próbkach gleby po mineralizacji),
- atomową spektroskopię absorpcji połączona z techniką zimnych par – *MA-2, Merkurs Analyser firmy NIC* (CV-ASA, do oznaczania Hg),
- metodę Karla-Fischera (do oznaczenia zawartości wody w próbkach gleby),
- urządzenie do oznaczania węgla całkowitego z kulometrycznym oznaczeniem końcowym składającego się z:

- Modułu do oznaczania węgla całkowitego – *CM 5300 Furnace Apparatus Version 1.0* firmy *UIC INC. COLUMETRICS*;

- Kulometru – *CM 5014 CO₂ Columeter* firmy *UIC NIC. COLUMETRICS*;

• chromatograf gazowy sprzężony ze spektrometrem mas (GC/MS) firmy *Agilent Technologies* z jonizacją strumieniem elektronów (EI) - do oznaczania zawartości analitów z grupy WWA.

4. PRZYGOTOWYWANIE LABORATORYJNEGO MATERIAŁU ODNIESIENIA – LRM GLEBA 1

Po wstępnym wysuszeniu gleby (pobranej z okolic obwodnicy trójmiejskiej) w temperaturze pokojowej (Rysunek 8a) została ona przesiana z wykorzystaniem zestawu sit w celu rozdzielenia na poszczególne frakcje (Rysunek 8b). W ten sposób oddzielano przede wszystkim wszelkie tzw. „ciała obce” jak i drobne kamienie. Założono, że materiał odniesienia będzie charakteryzował się wielkością ziaren < 90 µm. Taka wielkość ziaren pozwala na pobieranie do analizy próbek materiału odniesienia o masie ok. 1 g przy zachowaniu wymogu jednorodności składu próbek. Frakcje o większym uziarnieniu poddawano rozdrobnieniu z wykorzystaniem kulowego młyna porcelanowego (Rysunek 8c), a następnie przesiewano i ponownie zebrano frakcję o uziarnieniu < 90 µm.

Proces mielenia i siania kontynuowano tak długo aż końcowa masa całej szarży materiału wynosiła 9 kg (Rysunek 9).

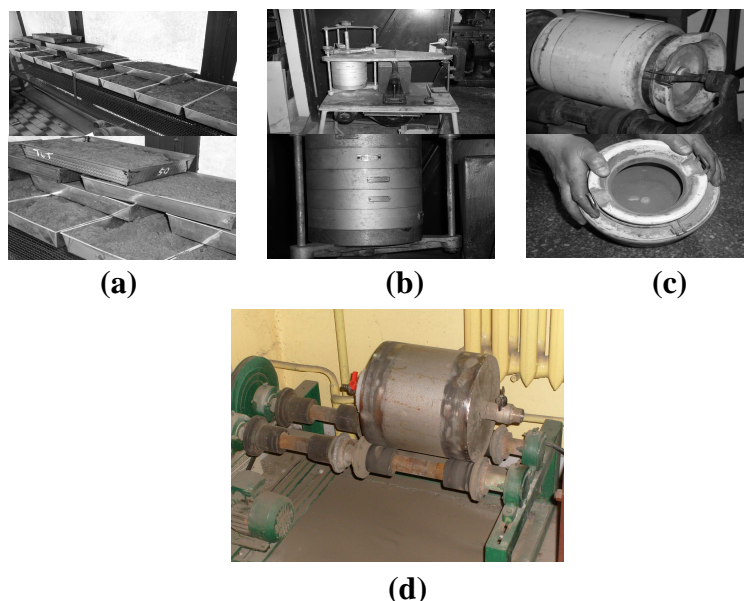
Kolejnym etapem procesu przygotowywania materiału na laboratoryjny materiał odniesienia była jego homogenizacja. Homogenizację przeprowadzono mieszając glebę (Rysunek 8d) w szczelnie zamkniętym pojemniku przez okres około 24 godzin.

Próbki tak przygotowanego materiału umieszczono w opakowaniach (Rysunek 10). W ten sposób otrzymano około 400 opakowań z próbkami gleby (od 20 do 25 g każda).

5. BADANIE JEDNORODNOŚCI MATERIAŁU WEWNĄTRZ OPAKOWANIA ORAZ POMIĘDZY OPAKOWANIAMI

W trakcie badań jednorodności w jednym opakowaniu oraz między opakowaniami przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia analizowano w losowo wybranych opakowaniach: zawartości metali (Hg, Fe, Cu, Mn, Mg), zawartość wody, zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO – TOC) oraz zawartości analitów z grupy WWA.

W Tabeli 6 zestawiono informacje o technikach analitycznych wykorzystanych w trakcie badań jednorodności przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia – **gleba LRM 1**.



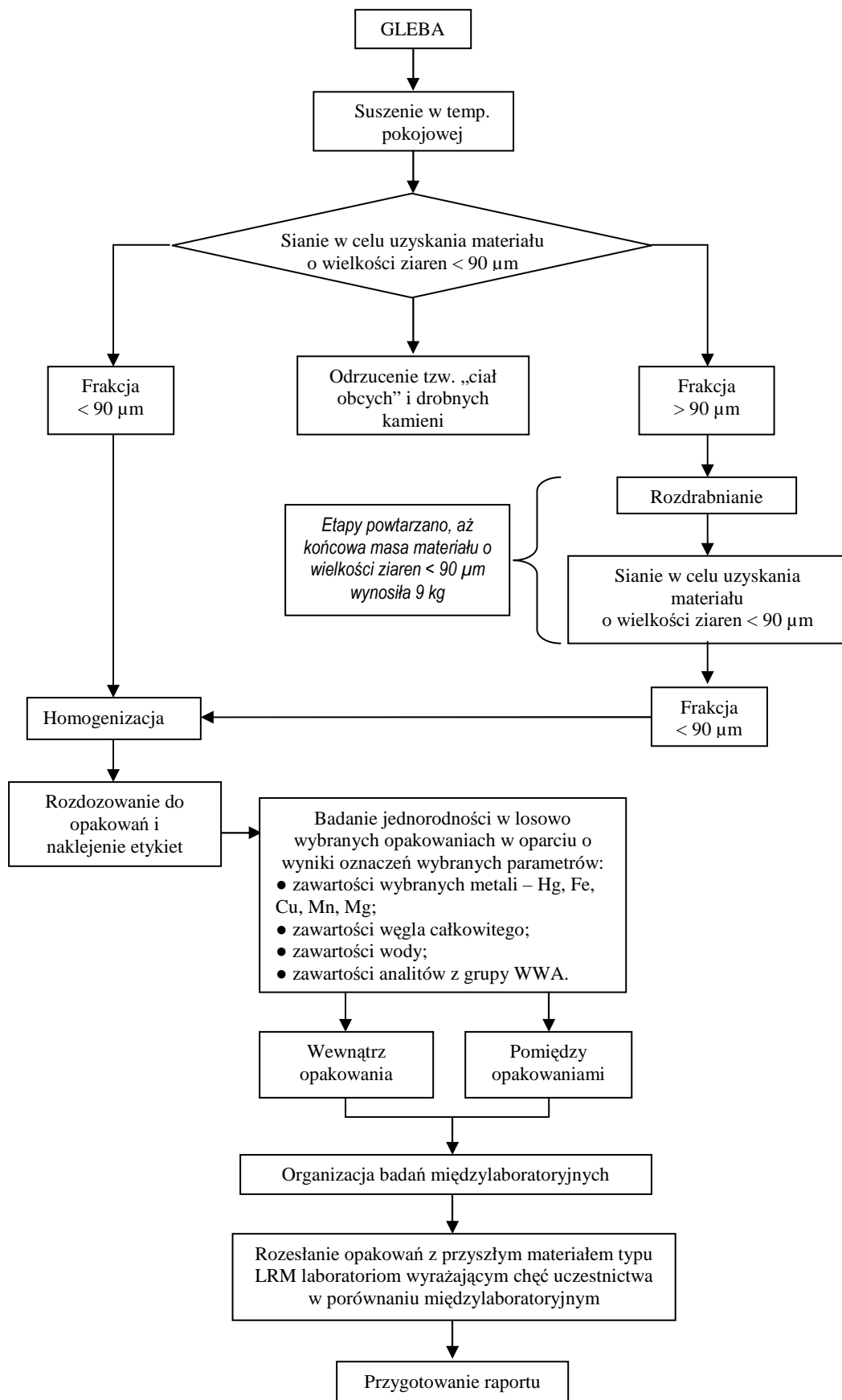
Rysunek 8. Urządzenia wykorzystywane na poszczególnych etapach produkcji: a) suszenia, b) siania, c) mielenia, d) homogenizacji (widok ogólny).



Rysunek 10. Wygląd pojemników z nowym laboratoryjnym materiałem odniesienia – **LRM gleba 1**.

W Tabelach 7-11 przedstawiono wyniki badań jednorodności wewnątrz opakowań oraz pomiędzy opakowaniami (zawierającymi próbki) przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia.

Analizując uzyskane wyniki badań wybranych parametrów można stwierdzić, że przyszły LRM, którym jest „Gleba zanieczyszczona przez metale i trwałe związki organiczne” (**LRM gleba 1**) jest jednorodny w jednym opakowaniu oraz pomiędzy opakowaniami. Wszystkie oznaczone zawartości: metali - Hg, Fe, Cu, Mn, Mg, zawartość wody, całkowity węgiel organiczny, anality z grupy WWA w losowo wybranych opakowaniach z glebą wykazały, że jest jednorodny.



Rysunek 9. Schemat procesu wytwarzania laboratoryjnego materiału odniesienia - LRM gleba 1.

Tabela 6. Informacje o technikach analitycznych wykorzystanych w trakcie badań jednorodności przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia – **LRM gleba 1.**

Analit/Parametr	Sposób przygotowania próbki do analizy	Technika analityczna
Fe, Cu, Mn, Mg	Próbki gleby o masie około 0,1 g przed oznaczeniem zawartości metali były poddane mineralizacji wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym na gorąco w kwasie HNO ₃ w temperaturze 130°C.	ASA
Hg	-	CV-ASA
naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-cd)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene	Próbki o masie ok. 1 g (po dodaniu wzorca wewnętrznego) poddano ekstrakcji dichlorometanem przez wytrząsanie.	GC/MS
OWO (TOC)	-	Układ z kulometrycznym oznaczeniem końcowym składający się z: <ul style="list-style-type: none"> ● modułu do oznaczania C całkowitego; ● kulometru.
Woda	-	Urządzenie do oznaczania wody metodą Karla-Fischer

Tabela 7. Wyniki oznaczeń zawartości metali (Fe, Cu, Mn, Mg) w próbkach gleby z dwóch losowo wybranych opakowań przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia – **LRM gleba 1** uzyskane w trakcie badań jednorodności wewnątrz opakowań oraz pomiędzy opakowaniami.

NR OPAKOWANIA	NR PRÓBK	ZAWARTOŚĆ Fe W GLEBIE	ŚREDNIA	U (k=2)	CV
		[%]			
28	1	2,096	2,073	0,040	1,88
	2	2,001			1,26
	3	2,060			2,77
	4	2,097			0,92
	5	2,114			2,27
310	1	2,060	2,133	0,057	3,72
	2	2,237			0,90
	3	2,130			1,90
	4	2,115			2,49
	5	2,122			0,91
NR OPAKOWANIA	NR PRÓBK	ZAWARTOŚĆ Cu W GLEBIE	ŚREDNIA	U (k=2)	CV
		[mg/kg]			
28	1	292,6	294,4	7,3	3,01
	2	297,2			1,18
	3	286,5			0,92
	4	290,1			2,16
	5	305,5			1,54
310	1	281	302	14	1,39
	2	318			1,89
	3	298			1,01
	4	314			2,68
	5	307			2,26
NR OPAKOWANIA	NR PRÓBK	ZAWARTOŚĆ Mn W GLEBIE	ŚREDNIA	U (k=2)	CV
		[mg/kg]			

Tabela 7. Ciąg dalszy.					
28	1	270,1	280,5	6,9	2,77
	2	274,5			0,72
	3	286,3			0,92
	4	284,2			0,90
	5	287,6			2,73
310	1	277,4	286,8	6,1	2,93
	2	282,9			1,47
	3	291,4			0,96
	4	294,6			1,17
	5	287,9			0,70
NR OPAKOWANIA	NR PRÓBK	ZAWARTOŚĆ Mg W GLEBIE	ŚREDNIA	U (k=2)	CV
					[%]
28	1	0,4911	0,4879	0,0043	2,78
	2	0,4710			0,72
	3	0,4869			1,03
	4	0,4910			0,56
	5	0,4895			0,50
310	1	0,479	0,500	0,012	4,12
	2	0,518			1,20
	3	0,496			2,22
	4	0,503			2,35
	5	0,501			2,20

Tabela 8. Wyniki oznaczeń zawartości Hg w próbkach gleby z siedmiu losowo wybranych opakowań przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia – **LRM gleba 1** uzyskane w trakcie badań jednorodności wewnątrz opakowań oraz pomiędzy opakowaniami.

NR OPAKOWANIA	NR PRÓBK	ZAWARTOŚĆ Hg W GLEBIE	ŚREDNIA	U (k=2)
				[mg/kg]
198	1	0,192	0,179	0,079
	2	0,175		
	3	0,186		
	4	0,178		
	5	0,197		
	6	0,172		
	7	0,176		
	8	0,170		
	9	0,176		
	10	0,174		
277	1	0,173	0,175	0,014
	2	0,214		
	3	0,163		
	4	0,179		
	5	0,169		
	6	0,163		
	7	0,165		
	8	0,164		
	9	0,184		
	10	0,177		
122	1	0,159	0,161	0,047
	2	0,156		
	3	0,157		
	4	0,167		
	5	0,167		
	6	0,163		
	7	0,168		
	8	0,158		
	9	0,159		
	10	0,153		
28	1	0,160	0,175	0,011
	2	0,171		
	3	0,163		
	4	0,201		
	5	0,172		

Tabela 8. Ciąg dalszy.				
	6	0,174		
	7	0,174		
	8	0,165		
	9	0,194		
	10	0,175		
92	1	0,173	0,182	0,015
	2	0,205		
	3	0,212		
	4	0,169		
	5	0,170		
	6	0,179		
	7	0,174		
	8	0,167		
	9	0,194		
	10	0,172		
310	1	0,174	0,178	0,015
	2	0,184		
	3	0,176		
	4	0,163		
	5	0,177		
	6	0,158		
	7	0,158		
	8	0,177		
	9	0,201		
	10	0,212		
244	1	0,175	0,183	0,074
	2	0,173		
	3	0,182		
	4	0,181		
	5	0,180		
	6	0,201		
	7	0,177		
	8	0,184		
	9	0,191		
	10	0,186		

Tabela 9. Wyniki oznaczeń zawartości wody w próbkach gleby z sześciu losowo wybranych opakowań przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia – **LRM gleba 1** uzyskane w trakcie badań jednorodności wewnątrz opakowań oraz pomiędzy opakowaniami.

NR OPAKOWANIA	NR PRÓBK	ZAWARTOŚĆ H ₂ O	ŚREDNIA	U (k=2)
		[%]		
198	1	0,871	0,935	0,051
	2	0,911		
	3	0,847		
	4	1,000		
	5	0,970		
	6	1,034		
	7	0,914		
244	1	0,884	1,021	0,074
	2	1,071		
	3	1,088		
	4	1,062		
	5	0,996		
28	1	0,947	0,964	0,041
	2	1,008		
	3	1,006		
	4	0,963		
	5	0,896		
92	1	0,951	0,934	0,037
	2	0,953		
	3	0,897		
180	1	0,910	0,916	0,015
	2	0,907		
	3	0,910		
310	1	0,950	0,943	0,030
	2	0,916		
	3	0,965		

Tabela 10. Wyniki oznaczeń zawartości OWO (TOC) w próbkach gleby z pięciu losowo wybranych opakowań przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia – **LRM gleba 1** uzyskane w trakcie badań jednorodności wewnątrz opakowań oraz pomiędzy opakowaniami.

NR OPAKOWANIA	NR PRÓBK	ZAWARTOŚĆ WĘGLA CAŁKOWITEGO	ŚREDNIA	U (K=2)
		[%]		
180	1	4,36	4,40	0,15
	2	4,70		
	3	4,29		
	4	4,29		
	5	4,34		
198	1	4,260	4,290	0,016
	2	4,310		
	3	4,290		
	4	4,290		
	5	4,300		
28	1	4,400	4,336	0,042
	2	4,300		
	3	4,280		
	4	4,350		
	5	4,350		
92	1	4,320	4,310	0,020
	2	4,290		
	3	4,320		
310	1	4,320	4,326	0,058
	2	4,280		
	3	4,380		

Tabela 11. Wyniki oznaczeń zawartości analitów z grupy WWA w próbkach gleby z dwóch losowo wybranych opakowań przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia – **LRM gleba 1** uzyskane w trakcie badań jednorodności wewnątrz opakowań oraz pomiędzy opakowaniami.

ANALIT	NR OPAKOWANIA	NR PRÓBK	ILOŚĆ ANALITU	ŚREDNIA	U (k=2)
			[µg/kg]		
Naftalen	176	1	87,9	87,7	9,8
		2	94,9		
		3	94,2		
		4	73,7		
	45	1	90,6	90,4	6,2
		2	78,5		
		3	95,5		
		4	94,9		
Acenaftylen	176	1	45,1	46,7	7,2
		2	39,3		
		3	45,9		
		4	56,6		
	45	1	57,7	46,7	7,1
		2	35,6		
		3	47,6		
		4	44,7		
Acenaften	176	1	36,1	30,8	6,9
		2	26,6		
		3	23,3		
		4	37,4		
	45	1	39,8	30,4	6,9
		2	24,1		
		3	24,1		
		4	27,4		
Fluoren	176	1	41,3	35,6	6,2
		2	33,4		
		3	29,8		

Tabela 11. Ciąg dalszy.

		4	42,8		
		1	40,7		
		2	30,1		
	45	3	28,9	33,4	4,5
		4	30,6		
		5	36,6		
Fenantren	176	1	396	392	31
		2	364		
		3	417		
		4	358		
		5	306		
	45	1	306	352	50
		2	303		
		3	380		
		4	436		
		5	335		
Antracen	176	1	68,0	67,7	7,6
		2	54,2		
		3	77,3		
		4	71,8		
		5	67,1		
	45	1	67,1	67,1	8,6
		2	67,1		
		3	68,4		
		4	80,1		
		5	52,8		
Piren	176	1	627	588	73
		2	573		
		3	660		
		4	492		
		5	449		
	45	1	449	516	62
		2	465		
		3	557		
		4	616		
		5	495		
Benzo[a]antracen	176	1	179,0	1787	92
		2	171,0		
		3	191,6		
		4	173,2		
		5	169		
	45	1	169	170	12
		2	153		
		3	191		
		4	169		
		5	170		
Chryzen	176	1	580	606	40
		2	594		
		3	665		
		4	585		
		5	548		
	45	1	548	561	30
		2	522		
		3	578		
		4	610		
		5	546		
Benzo[b]fluoranten	176	1	1465	15,3·10 ²	1,1·10 ²
		2	1538		
		3	1685		
		4	1438		
		5	1721		
	45	1	1721	18,4·10 ²	1,9·10 ²
		2	1905		
		3	1895		
		4	1603		
		5	2092		
Benzo[k]fluoranten	176	1	133,3	1312	87
		2	131,6		
		3	140,3		
		4	119,4		
		5	113		
	45	1	113	136	14
		2	152		
		3	128		
		4	144		
		5	143		
Benzo[a]piren	176	1	893	89,8·10 ²	1,4·10 ²

Tabela 11. Ciąg dalszy.							
		2	846	767	96		
		3	1089				
		4	764				
		1	718				
		2	715				
		3	697				
Indeno[1,2,3-cd]piren	176	4	749	1008	99		
		5	955				
		1	943				
		2	1144				
	45	3	1018			97,2·10 ²	1,1·10 ²
		4	926				
1		852					
2		1137					
Dibenzo[a,h]antracen	176	3	961	227	24		
		4	856				
		5	1056				
		1	212				
	45	2	253			224	22
		3	243				
4		203					
1		217					
2		250					
Benzo[g,h,i]perylen	176	3	203	13,3·10 ²	1,9·10 ²		
		4	201				
		5	249				
		1	1201				
	45	2	1576			13,0·10 ²	1,9·10 ²
		3	1400				
4		1161					
1		1236					
2		1635					
3	1162						
4	1094						
5	1369						

6. ORGANIZACJA BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH

Przeprowadzono badania międzylaboratoryjne (laboratoryjnego materiału odniesienia „Gleba zanieczyszczona przez metale i trwałe związki organiczne” - **LRM gleba 1**), których celem było zgromadzenie dostatecznie dużej liczby wyników analitycznych od laboratoriów – uczestników wykorzystujących różne procedury ilościowego oznaczania zawartości: jak największej liczby metali, analitów z grupy trwałych związków organicznych, całkowitego węgla organicznego oraz zawartości wody w badanych próbkach materiału. Utworzona w ten sposób baza danych uzupełniona o nasze własne oznaczenia, stanowić będzie podstawę wyznaczenia wartości odniesienia oraz informacyjnych dla przyszłego nowego laboratoryjnego materiału odniesienia.

Badania przeprowadzono we współpracy z firmą *LGC Standards Sp. z o.o.* Były one poprzedzone rozpropagowaniem informacji na ich temat, które ukazały się w czasopiśmie *ANALITYKA* (1/2009, str. 97) oraz na stronie domowej Politechniki Gdańskiej Wydziału Chemicznego (www.chem.pg.gda.pl).

6.1 UCZESTNICY

Chęć uczestnictwa w badaniach międzylaboratoryjnych zgłosiło 31 laboratoriów z całej Polski. W Tabeli 12 przedstawiono wykaz wszystkich uczestników porównania międzylaboratoryjnego.

Tabela 12. Lista zgłoszonych uczestników porównania międzylaboratoryjnego przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

Instytucja	Miasto
AQUANET S.A., Laboratorium Badań Wody	Poznań
Centrum Badań Jakości	Legnica
Centrum Badań Jakości	Lubin
EKO-PROJEKT, Zakład Inżynierii Środowiska	Pszczyna
Enersys sp.zo.o.	Bielsko-Biała
Główny Instytut Górnictwa	Katowice
Instytut Morski, Zakład Ochrony Środowiska	Gdańsk
Instytut Ochrony Środowiska	Warszawa
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk	Zabrze
Instytut Zootechniki, Krajowe Laboratorium Pasz	Szczecin
„LabAnalityka” Sp. z o.o.	Brzeg Dolny
Laboratorium Analiz Odpadów Stałych	Katowice
Laboratorium Badań Środowiska	Opole
Labotest, Laboratorium Analiz Fizykochemicznych	Toruń
LEMITOR, Ochrona Środowiska Sp. z o.o.	Wrocław
Ośrodek Badań i Kontroli Środowiska Sp. z o.o.	Katowice
PG POLGEL S.A. Laboratorium Badawcze, Pracownia Badań Gruntów	Warszawa
Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Analitycznej	Gdańsk
Politechnika Krakowska, Laboratorium Analiz Śladowych	Kraków
Stacja Monitoringu Związków Organicznych w Środowisku	Bydgoszcz
Uniwersytet Opolski, Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi	Opole
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii	Warszawa
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Poznań/Leszno
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Gdańsk/Słupsk
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Wrocław/Jelenia Góra
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Wrocław
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Wrocław/Legnica
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Wrocław/Wałbrzych
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Częstochowa
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Białystok/Suwałki
Zakład Higieny Weterynaryjnej	Łódź

Uczestnikom ze zgłoszonych laboratoriów (31) nadano losowo wybrany kod w postaci LRM **. Ten kod jest podstawą dla danego laboratorium do znalezienia swoich wyników w raporcie. Kodowanie zapewnia anonimowość uczestnikom badania biegłości – kod danego laboratorium jest ujawniony tylko temu laboratorium. Następnie uczestnikom badań rozesłano po dwie próbki przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia (**LRM gleba 1**).

Ostateczne wyniki oznaczeń nadesłało 26 laboratoriów, których wykaz przedstawiono poniżej w Tabeli 13.

Tabela 13. Lista laboratoriów, które nadesłały wyniki oznaczeń zawartości wybranych metali, OWO (TOC), wody oraz anilitów z grupy WWA i PCB (w kolejności alfabetycznej) w próbkach laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

Instytucja	Miasto
Centrum Badań Jakości	Legnica
Centrum Badań Jakości	Lubin
EKO-PROJEKT, Zakład Inżynierii Środowiska	Pszczyna
Enersys sp.zo.o.	Bielsko-Biała
Instytut Morski, Zakład Ochrony Środowiska	Gdańsk
Instytut Ochrony Środowiska	Warszawa
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk	Zabrze
Instytut Zootechniki, Krajowe Laboratorium Pasz	Szczecin
„LabAnalityka” Sp. z o.o.	Brzeg Dolny
Laboratorium Analiz Odpadów Stałych	Katowice
Laboratorium Badań Środowiska	Opole
Lobotest, Laboratorium Analiz Fizykochemicznych	Toruń
LEMITOR, Ochrona Środowiska Sp. z o.o.	Wrocław
Ośrodek Badań i Kontroli Środowiska Sp. z o.o.	Katowice
PG POLGEL S.A. Laboratorium Badawcze, Pracownia Badań Gruntów	Warszawa
Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Analitycznej	Gdańsk
Politechnika Krakowska, Laboratorium Analiz Śladowych	Kraków
Uniwersytet Opolski, Katedra Ochrony Powierzchni Ziemi	Opole
Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii	Warszawa
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Gdańsk/Słupsk
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Wrocław/Jelenia Góra
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Wrocław
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Wrocław/Legnica
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Wrocław/Wałbrzych
Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska	Białystok/Suwałki
Zakład Higieny Weterynaryjnej	Łódź

7. WYNIKI BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH.

7.1 PROCEDURY ANALITYCZNE WYKORZYSTYWANE PRZEZ LABORATORIA BIORĄCE UDZIAŁ W BADANIACH MIĘDZYLABORATORYJNYCH

Uczestnikom nie narzucano określonej procedury analitycznej. Wręcz przeciwnie, celem przeprowadzonych badań międzylaboratoryjnych było wykorzystanie w badaniach procedur rutynowo stosowanych w danym laboratorium.

Każdemu z uczestników wysłano do wypełnienia arkusz kalkulacyjny, w którym, oprócz wyników oznaczeń, należało umieścić podstawowe informacje związane z przygotowaniem próbek gleby do analizy i oznaczeniem zawartości wybranych metali, OWO (TOC), wody oraz anilitów z grupy WWA i PCB. Dane zestawione na podstawie tak uzyskanych informacji zawarte są w Tabelach 14-18.

7.2 WYNIKI OZNACZEŃ

Przesłane wyniki oznaczeń zawartości oznaczeń metali, OWO (TOC), wody, anilitów z grupy WWA i PCB zestawiono w Tabelach 19-24.

Tabela 14. Charakterystyka procedur analitycznych stosowanych przez laboratoria biorące udział w badaniach międzylaboratoryjnych, które oznaczały zawartość metali w próbkach przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia (**LRM gleba 1**).

Kod laboratorium	Oznaczone metale	Masa próbki	Technika mineralizacji próbki	Technika oczyszczania ekstraktu	Wykorzystywana metoda analityczna
LRM 02	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Sr, Zn, Mo	0,5 g	Mineralizacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym, woda królewska, 20 minut	-	Spektrometria plazmowa ICP
LRM 05	Cu, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn	0,5 g	Mineralizacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym, woda królewska, 20 minut	-	ASA
	Hg	-	-	-	ASA, pomiar Hg bezpośrednio
LRM 07	Zn, Cu, Pb, Ni, Co, Cd, Cr	2 g	Mineralizacja na mokro, woda królewska, 2 godziny	-	ASA
LRM 09	Hg	0,5 g	Mineralizacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym, kwas azotowy, 25 minut	Sączenie na twardym sączku bibułkowym	CV-ASA
	Cd, Ni				absorpcyjna spektrometria atomowa z piecem grafitowym (ETASA)
	Zn, Cu, Ni, Pb				absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją w płomieniu (FASA)
LRM 10	Hg	0,038-0,045 g	Bez ekstrakcji	-	ASA
	Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Co, Mo, B, Sb, Sn, Ti, Se	0,45-5,5 g	Mineralizacja w układzie „otwartym”, woda królewska+ woda, zgodnie z normą PN ISO 11466 październik 2002	Sączenie przez twarde sącze bibułkowy	ASA ze wzbudzeniem plazmowym
	Cd, Cu, Pb, Cr, Ni, Zn, Co, V, Mo, As, B, Ba, Sb, Sn, Sn, Mn, Se	0,413-0,622 g	Mineralizacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym w naczyniach zamkniętych, woda królewska + woda, zgodnie z normą PN ISO 11466 październik 2002		
LRM 11	Hg	0,1 g	Mineralizacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , KMnO ₄	-	FIMS + amalgamacja

Tabela 14. Ciąg dalszy.					
	Cu, Ni, Pb, Cr, Zn, Cd, As, Mn, V, Co, Ba, Ca, Mg	0,3 g	Mineralizacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym, HNO ₃ + HCl (woda królewska)		ICP-OES
LRM 12	Pb, Cu, Cd, Zn, Ni, Cr	1 g	Mineralizacja w wodzie królewskiej, HCl + HNO ₃ (3:1), ok. 3 godziny, na gorąco pod chłodnicą zwrotną	Sączenie	ICP-OES
LRM 13	As, Se	1 g	Mineralizacja pod wpływem ciśnienia wspomagana promieniowaniem mikrofalowym, woda królewska, 25 minut	-	HG-AAS
	Ca, Cd, Cr, Cu, Mg, K, Na, Ni, Sb, Sr, Pb, V, Zn				ICP-OES
	Hg				CV-ASA
LRM 14	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg	1 g	Mineralizacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym, HNO ₃	-	ASA
LRM 15	Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, Zn, Hg	0,5 g	Mineralizacja wspomagana ultradźwiękami, benzen, 1 godzina	-	ASA
LRM 16	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	0,5 g	Mineralizacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym, woda królewska, 70 minut	-	ICP-AES
	Hg	0,05 g	-		ASA
LRM 17	Cu, Cr, Pb, Zn, As, Cd, Ni	0,47 - 0,61 g	Mineralizacja w wodzie królewskiej, 12 godzin	-	ICP
LRM 18	Cu, Mn, Zn, Pb	1 g	Mineralizacja w naczyniach zamkniętych wg własnej procedury badawczej	Sączenie przez sączonek o średniej prędkości sączenia, pozostałość na sączku przemyto wodą destylowaną otrzymując łącznie 100 ml przesączu - analitu	FAAS
	Cd, Cr ogólny				GF-AAS
	Hg	0,05 g	-	Bez oczyszczania	ASA
LRM 20	As, Ba, Cr, Sn, Zn, Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Hg, Fe, Mn, Se, Sb, V, Ag, Ca, Mg	2 g	Mineralizacja w wodzie królewskiej, 60 minut	-	ASA
LRM 21	Cr, Zn, Cd, Co, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Fe, Sn	0,985 g	Mineralizacja pod wpływem ciśnienia, HNO ₃ +HCl, czas ekstrakcji – 5:30 + 4:30, 175°C, 1600 W	Nie oczyszczano	ASA

Tabela 14. Ciąg dalszy.

LRM 22	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, Zn	3 g	Ekstrakcja w wodzie królewskiej, trawienie w temp. pokojowej (18 godzin) + gotowanie na płycie grzewczej (2 godziny, 300°C)	Filtrowanie przez sącdek jakościowy (grade 390)	ICP-AES
LRM 23	Cr, Mn, Ba, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb	0,2 g	Mineralizacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym w systemie zamkniętym zgodnie z normą PN-EN-13656	-	ICP-MS
	Zn, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Cr, Cd, Co				FAAS
	Cd, Fe, Mn, Cr, Co, Mg, Ca, Ni, Cu, Zn, Pb				FAAS
LRM 24	Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn	0,5 g	Mineralizacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym, HNO ₃ , 15 minut	Filtracja mineralizatu przez sącdek bibułkowy twardy	ICP-OES
	Hg	-	-	-	CV-ASA
LRM 25	Cu, Cr, Cd, Pb, Ni, Zn, Co, Mn, Fe	ok. 2 g	Mineralizacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym	Bez oczyszczania	ASA
	Hg		Bez mineralizacji		ASA (amalgamacja bezpłomieniowa)
LRM 26	Hg	50 mg	-	-	CV-ASA
LRM 29	Co, Cr, Li, Mn, Mo, Pb, V	0,1 g	Mineralizacja w układzie zamkniętym do klarownego roztworu, 65 % HNO ₃ , HF, 2 x 35 minut	-	ICP-MS
LRM 31	Fe, Cu, Mn, Mg	ok. 1 g	Mineralizacja wspomagana promieniowaniem mikrofalowym na gorąco w HNO ₃ w temp. 130°C	Bez oczyszczania	ASA
	Hg	-	-	Bez oczyszczania	CV-ASA

Tabela 15. Charakterystyka procedur analitycznych stosowanych przez laboratoria biorące udział w badaniach międzylaboratoryjnych, które oznaczały zawartość OWO (TOC) w próbkach przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia (**LRM gleba 1**).

Kod laboratorium	Wykorzystywana metoda analityczna
LRM 03	Metoda bezpośrednia przy użyciu automatycznego analizatora węgla TOC z przystawką SSM dla próbek stałych
LRM 06	Wg. PN-ISO 10694:2002 po spaleniu, pomiar z detekcją IR
LRM 10	Spalanie próbki w strumieniu tlenu-detekcja IR; analizator TOC (Shimadzu) z przystawką do ciał stałych
LRM 11	Metoda Tiurina, miareczkowa
LRM 11	Wg polskiej normy PN-ISO 14235: 2003 „Oznaczanie zawartości węgla organicznego przez utlenianie dwuchromianem (VI) w środowisku kwasu siarkowego (VI)”
LRM 13	Wg polskiej normy PN-ISO 14235: 2003 „Oznaczanie zawartości węgla organicznego przez utlenianie dwuchromianem (VI) w środowisku kwasu siarkowego (VI)”
LRM 16	Metoda Tiurina, wg Katalogu "Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin" IOŚ Warszawa 1961
LRM 23	NDIR (aparat Behr C50 IRF)
LRM 31	Układ z kulometrycznym oznaczeniem końcowym składający się z: - modułu do oznaczania C całkowitego; - kulometru.

Tabela 16. Charakterystyka procedur analitycznych stosowanych przez laboratoria biorące udział w badaniach międzylaboratoryjnych, które oznaczały zawartość wody w próbkach przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia (**LRM gleba 1**).

Kod laboratorium	Wykorzystywana metoda analityczna
LRM 01	Wagowa
LRM 02	Wagowa
LRM 03	Suszarkowa
LRM 05	Wagowa
LRM 06	Wg. PN-ISO 11465
LRM 07	Wagowa
LRM 10	Wagowa
LRM 11	Wagowa
LRM 12	Wagowa
LRM 13	Wg. PN-EN 12880:2004
LRM 14	Wg. PN-EN 12880:2004
LRM 16	Wagowa Wg. PN-EN 11465:1999
LRM 17	Wg. PN-EN 11465:1999
LRM 18	Wagowa
LRM 22	Wagosuszarka
LRM 23	Wagowa
LRM 24	Wg. PN-EN 11465
LRM 25	Wagowa
LRM 26	Suszenie 103°C
LRM 31	Metoda Karla-Fischera

Tabela 17. Charakterystyka procedur analitycznych stosowanych przez laboratoria biorące udział w badaniach międzylaboratoryjnych, które oznaczały zawartość analitów z grupy WWA w próbkach przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia (**LRM gleba 1**).

Kod laboratorium	Masa próbki	Technika izolacji analitów	Technika oczyszczania ekstraktu	Aparat/detekcja
LRM 03	1 g	Ekstrakcja przyspieszona w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia, dichlorometan, 25 minut	Chromatografia kolumnowa	HPLC
LRM 10	0,5-2,5 g	Ekstrakcja ciągła w aparacie Soxtec firmy Tecator, dichlorometan/metanol, 6 godzin	-	HPLC-UV
LRM 11	0,6 ÷ 1,2 g	Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami, dichlorometan:metanol (9:1)	Bez oczyszczania	HPLC-Flu
LRM 12	ok. 3 g	Ekstrakcja w aparacie Soxhleeta, heksan:aceton (1:2)	Kolumnienki do SPE z żelem SiO ₂	GC-MS
LRM 13	1 g	Ekstrakcja w aparacie Soxhleeta, ekstrakcja ciało stałe – ciecz, dichlorometan, ok. 3 godziny	*kolumnienka z wypełnieniem SiOH	HPLC
LRM 15	0,5 g	Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami, benzen, 1 godzina	-	HPLC-Flu
LRM 16	1 ÷ 2 g	Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami, CH ₂ Cl ₂	Wirowanie i sączenie przez sączonek do HPLC (Puradisc 25TF)	HPLC-FLD
LRM 17	0,5 ÷ 1 g	Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami, dichlorometan:metanol (9:1)	Nie oczyszczano	HPLC
LRM 18	1 g	Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami, heksan, 1 godzina	Bez oczyszczania	HPLC-FLD
LRM 23	0,5 g	Ekstrakcja w aparacie Soxhleeta, dichlorometan, 20 godzin	*SiO ₂ + Al ₂ O ₃	HPLC UV-VIS
LRM 25	ok. 2,5 g	Ekstrakcja ciecz-ciecz, DCM, następnie wymiana na heksan, 6 godzin, ekstraktor fexIKA	*Oczyszczanie na złożu: siarczan sodowy, tlenek glinu, siarczan sodowy	GC-FID
LRM 30	2 g	Ekstrakcja za pomocą rozpuszczalnika organicznego w aparacie Soxhleeta, mieszanina heksan/aceton, 8 godzin	-	GC-FID GC/MS
LRM 31	ok. 1 g	Ekstrakcja za pomocą dichlorometanu z wytrząsaniem	Bez oczyszczania	GC/MS

* - informacje nadesłali uczestnicy badań międzylaboratoryjnych (zostały one umieszczone w formie niezmienionej).

Tabela 18. Charakterystyka procedur analitycznych stosowanych przez laboratoria biorące udział w badaniach międzylaboratoryjnych, które oznaczały zawartość analitów z grupy PCB w próbkach przyszłego laboratoryjnego materiału odniesienia (**LRM gleba 1**).

Kod laboratorium	Masa próbki	Technika izolacji analitów	Technika oczyszczania ekstraktu	Aparat/detekcja
LRM 01	1,5 ÷ 2 g	Ekstrakcja w aparacie Soxhleta, heksan/aceton, (11 ÷ 18 godzin)	*SPM/kwas siarkowy stężony/żel krzemionowy modyfikowany kwasem siarkowym i wodorotlenkiem sodu/farkcjonowanie na kolumnie z tlenkiem glinu na frakcję non orto i pozostałe PCB	GC-MS/MS
LRM 03	1 g	Ekstrakcja przyspieszona w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia, n-heksan, 25 minut	Chromatografia kolumnowa	GC-ECD
LRM 12	ok. 3 g	Ekstrakcja w aparacie Soxhleta, heksan:aceton (1:2, 20 godzin)	Kolumnienki do SPE z żelem SiO ₂	GC-MS
	ok. 0,93 g	Ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami		

* - informacje nadesłali uczestnicy badań międzylaboratoryjnych (zostały one umieszczone w formie niezmienionej).

Tabela 19. Zestawienie nadesłanych wyników oznaczeń zawartości Hg, Cu, Cd, Ni, Cr, Pb, Zn, Mn w próbkach laboratoryjnego materiału odniesienia (LRM gleba 1).

Kod laboratorium	próbka	Zawartość metali [mg/kg]															
		Hg		Cu		Cd		Ni		Cr		Pb		Zn		Mn	
		stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)
LRM 02	1 (141)			286	57	1,44	0,3	28,88	5,80	62,47	12,00	89,65	16,14	1707	341		
	2 (368)			288	58	1,32	0,3	29,48	5,90	63,10	13,00	91,10	16,40	1709	342		
LRM 05	1 (389)	0,192	0,019	277	28	1,35	0,20	37,28	3,73	30,84	3,08	95,58	9,56	1724	172		
	2 (379)	0,198	0,020	281	28	1,36	0,20	36,98	3,70	31,38	3,14	96,62	9,66	1720	172		
LRM 07	1 (361)			301	45	0,98	0,18	23,60	5,66	42,40	8,90	85,20	16,19	1787	143		
	2 (069)			293	44	1,00	0,18	25,58	6,14	43,52	9,14	88,72	16,86	1773	141		
LRM 09	1 (262)	0,109	0,008	261	21	0,97	0,17	25,70	3,34			81,42	8,14	1747	175		
	2 (337)	0,113	0,008	267	21	0,95	0,17	23,39	3,04			81,68	8,17	1753	175		
LRM 09	1 (262)							21,81	1,74								
	2 (337)							20,90	1,67								
LRM 10	1 (167)	0,210	0,042	314	47	1,75	0,35	27,33	5,47	54,60	8,74	80,10	16,02	2040	265	46,7	4,7
	2 (167)			321	48	1,80	0,36	25,53	5,11			80,65	16,13	1991	259		
LRM 11	1 (128)	0,208	0,032	303	17	1,55	0,10	35,70	3,07	81,62	7,26	97,50	5,46	2285	130	466	31
	2 (260)	0,278	0,049	299	15	1,53	0,12	35,12	2,81	79,68	6,93	97,68	6,83	2305	134	463	31
LRM 12	1 (346)			299	60	1,14	0,26	30,23	6,53	53,20	9,58	89,79	14,37	1733	4731		
	2 (353)			289	58	1,23	0,28	29,08	6,28	51,29	9,23	88,76	14,20	1741	475		
LRM 13	1 (182)	0,171	0,026	307	61	1,30	0,26	33,45	6,69	50,23	10,05	111,45	22,29	1615	322		
	2 (75)	0,175	0,026	303	61	1,47	0,29	32,63	6,53	50,10	10,02	112,70	22,54	1626	325		
LRM 14	1 (366)	0,160	0,040	268	58	1,10	0,41	26,22	6,54	34,10	10,06	84,51	30,00	1664	373		
	2 (155)	0,162	0,040	278	60	1,03	0,38	26,50	6,61	32,41	9,56	88,41	31,39	1679	376		
LRM 15	1 (292)	0,180	0,045	259	57	1,45	0,32	30,00	6,60	59,00	12,98	65,00	14,30	1580	316		
	2 (355)	0,170	0,043	310	68	1,69	0,37	31,00	6,82	55,00	12,10	97,00	21,34	1610	322		
LRM 16	1 (356)	0,199	0,054	283	68	1,05	0,25	25,80	9,03	42,80	14,98	76,82	33,80	1703	340		
	2 (204)	0,193	0,052	275	66	1,05	0,25	26,18	9,16	42,80	14,98	75,14	33,06	1700	340		
LRM 17	1 (160)			285	54	1,24	0,37	26,22	7,34	46,85	12,65	75,94	15,95	1811	344		
	2 (264)			279	53	1,23	0,37	26,28	7,36	47,30	12,77	76,85	16,14	1792	340		
LRM 18	1 (371)	0,220	0,066	279	26	1,04	0,20			43,16	6,91	84,04	25,21	1697	204	395	75
	2 (202)	0,214	0,064	279	26	1,08	0,20			43,12	6,90	82,58	24,77	1736	208	400	76
LRM 20	1 (349)	0,152	0,030	229	46	0,95	0,19	27,80	5,56	38,55	7,71	89,30	17,86	1463	292	300	60
	2 (206)	0,147	0,029	235	47	0,93	0,19	28,10	5,62	39,80	7,96	88,30	17,66	1393	278	299	60
LRM 21	1 (209)			270	49	< 2,5	0,59	25,98	6,18	40,96	10,08	113,00	25,31	1670	390	297	65
	2 (358)			284	52	< 2,5	0,59	24,72	5,88	40,10	9,86	122,80	27,51	1792	419	352	77
LRM 22	1 (238)			302	-	1,62	-	30,36	-	30,66	-	89,58	-	1628	28	328	-
	2 (329)			298	-	1,61	-	30,16	-	29,94	-	88,98	-	1622	10	323	-
LRM 23	1 (174)			301	29	1,04	0,20	37,76	5,14	101	16	73,69	8,70	1838	224	437	47
	2 (286)			286	27	1,38	0,26	34,65	4,71	122	19	90,19	10,64	1700	207	443	48
LRM 23	1 (174)			289	16	5,12	0,61	28,59	8,49	76,83	-	157,20	21,55	1638	103	456	-
	2 (286)			293	16	2,63	0,24	33,98	6,32	76,48	-	187,20	17,58	1682	95	460	-
LRM 23	1 (174)			274	43			38,68	15,28	56,48	13,38	94,16	24,67	1808	405		

Tabela 19. Ciąg dalszy.

	2 (286)			275	51	2,37	1,27	38,38	12,09	58,09	20,22	107,24	30,35	1827	462		
LRM 24	1 (211)	0,156	0,009	280	18	1,28	0,22	28,32	4,25	64,71	2,98	82,29	15,63	1810	172	468	81
	2 (319)	0,173	0,010	291	10	1,27	0,27	28,49	3,99	63,18	3,16	81,60	8,98	1844	118	445	80
LRM 25	1 (326)	0,173	-	274	-	0,93	-	26,49	-	35,18	-	83,92	-	1745,60	56	7,54	-
	2 (191)	0,178	-	267	-	0,94	-	25,96	-	34,99	-	84,54	-	1795,10	50	7,51	-
LRM 26	1 (302)	0,190	0,057														
	2 (212)	0,188	0,056														
LRM 29	1 (062)									77,07	6,94	110,0	9,9			428	38
	2 (323)									78,80	7,09	111	10			427	38
LRM 31	1(28)	0,186	0,008	295,5	7,3											280,5	7,0
	2(310)	0,180	0,014	303	14											286,9	6,1
LRM 31	3(198)	0,161	0,005														
	4(277)	0,174	0,011														
	5(122)	0,186	0,015														
	6(92)	0,175	0,016														
	7(244)	0,178	0,007														

* - wszystkie wyniki oznaczeń umieszczone w tabeli są podane przez uczestników badań międzylaboratoryjnych (zostały one umieszczone w formie niezmienionej).

Tabela 20. Zestawienie nadesłanych wyników oznaczeń zawartości Sr, Se, K, Na, Sb, Ag, Sn, Li, B w próbkach laboratoryjnego materiału odniesienia (LRM gleba 1).

Kod laboratorium	próbka	Zawartość metali [mg/kg]																	
		Sr		Se		K		Na		Sb		Ag		Sn		Li		B	
		stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)
LRM 02	1 (141)	63,6	8,3																
	2 (368)	64,0	8,3																
LRM 10	1 (176)			<2,0	0,4					10,0	2,0			13,1	2,9			92	20
	2 (176)			<2,0	0,4					9,1	1,8			11,5	2,5			81	18
LRM 13	1 (182)	71	14	0,084	0,016	2165	433	2267	453	< 5,0	1,0								
	2 (75)	72	14	0,124	0,024	2201	440	2287	457	< 5,0	1,0								
LRM 20	1 (349)			< 10,0	2,0					< 10,0	2,0	< 10,0	2,0	7,0	1,4				
	2 (206)			< 10,0	2,0					< 10,0	2,0	< 10,0	2,0	6,9	1,4				
LRM 21	1 (209)													2,9	1,1				
	2 (358)													2,7	1,0				
LRM 22	1 (238)													5,48	-				
	2 (329)													5,30	-				
LRM 29	1 (062)															11,10	0,99		
	2 (323)															11,03	0,99		

* - wszystkie wyniki oznaczeń umieszczone w tabeli są podane przez uczestników badań międzylaboratoryjnych (zostały one umieszczone w formie niezmienionej).

Tabela 21. Zestawienie nadesłanych wyników oznaczeń zawartości As, Ba, V, Mo, Mg, Ca, Fe, Co, Ti w próbkach laboratoryjnego materiału odniesienia (**LRM gleba 1**).

Kod laboratorium	próbka	Zawartość metali [mg/kg]																	
		As		Ba		V		Mo		Mg		Ca		Fe		Co		Ti	
		stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)
LRM 02	1 (141)	4,00	0,80	115	23	25,6	5,1	5,5	1,1							6,8	1,4		
	2 (368)	4,16	0,80	115	23	25,6	5,1	5,5	1,1							6,8	1,4		
LRM 07	1 (361)															6,2	1,9		
	2 (069)															6,1	1,8		
LRM 10	1 (176)	6,4	1,4	125	15	32,6	5,2	5,5	1,1							5,5	0,9		
	2 (176)							5,47	0,88							5,0	0,8	80	16
LRM 11	1 (128)	5,40	0,58	340	41	39	12			6201	719	28038	3056			8,60	0,65		
	2 (260)	5,48	0,55	340	40	39	12			6197	713	28149	3040			8,72	0,65		
LRM 13	1 (182)	2,99	0,60			27,8	8,3			4619	924	21075	4215						
	2 (75)	3,23	0,65			28,0	8,4			4663	933	21018	4204						
LRM 17	1 (160)	1,64	0,41																
	2 (264)	1,70	0,42																
LRM 20	1 (349)	4,60	0,92	80	16	22,1	6,6	< 10	2	2998	600	15140	3028	20307	4061	< 10,0	2,0		
	2 (206)	4,60	0,92	80	16	22,4	6,7	< 10	2	2892	578	15299	3060	19813	3963	< 10,0	2,0		
LRM 21	1 (209)									4140	1540			17440	2093	7,1	1,3		
	2 (358)									4280	1592			17840	2141	6,8	1,5		
LRM 22	1 (238)					22,7	-	5,38	-					18227	-	5,76	-		
	2 (329)					22,4	-	5,44	-					17677	-	5,77	-		
LRM 23	1 (174)	6,48	0,75	278	25					5618	-	15674	-	18940	-	9,01	0,72		
	2 (286)	7,33	0,85	389	35					5633	-	18146	-	19377	-	9,03	0,72		
LRM 23	1 (174)													29152	12477	54,6	8,2		
	2 (286)													27400	5727	45,9	7,2		
LRM 23	1 (174)															35,7	15,6		
	2 (286)															27,6	9,9		
LRM 24	1 (211)							1,36	0,72							5,99	0,43		
	2 (319)							0,67	0,40							6,11	0,34		
LRM 25	1 (326)													23469	-	7,92	-		
	2 (191)													23843	-	7,87	-		
LRM 29	1 (062)					41,7	12,5	6,79	0,61							8,19	0,74		
	2 (323)					41,7	12,5	7,19	0,65							8,19	0,74		
LRM 31	1(28)									4859	4,3			20736	40				
	2(310)									4997	12			21328	57				

* - wszystkie wyniki oznaczeń umieszczone w tabeli są podane przez uczestników badań międzylaboratoryjnych (zostały one umieszczone w formie niezmienionej).

Tabela 22. Zestawienie nadesłanych wyników oznaczeń zawartości wody oraz OWO (TOC) w próbkach laboratoryjnego materiału odniesienia (**LRM gleba 1**).

Kod laboratorium	próbka	Zawartość wody [%]	Zawartość TOC [%]	
			stężenie	U (k=2)
LRM 01	1 (072)	0,80		
	2 (376)	0,85		
LRM 02	1 (141)	0,69		
	2 (368)	0,70		
LRM 03	1 (70)	0,16	4,0	0,90
	2 (110)	0,12	3,9	0,90
LRM 05	1 (389)	0,70		
	2 (379)	0,69		
LRM 06	1 (111)	0,62	5,32	-
	2 (378)	0,65	3,75	-
LRM 07	1 (361)	0,43		
	2 (069)	0,42		
LRM 10	1 (167)	1,60	29,24	1,30
LRM 11	1 (128)	0,54	3,29	0,33
	2 (260)	0,57	3,32	0,33
	1 (128)		4,52	0,60
	2 (260)		4,24	0,74
LRM 12	1 (346)	0,43		
	2 (353)	0,43		
LRM 13	1 (182)	< 0,5	4,02	0,60
	2 (75)	< 0,5	3,44	0,52
LRM 14	1 (366)	0,3		
	2 (155)	0,3		
LRM 16	1 (356)	0,5	2,89	-
	2 (204)	0,5	3,08	-
LRM 17	1 (160)	0,69		
	2 (264)	0,68		
LRM 18	1 (371)	0,40		
	2 (202)	0,40		
LRM 22	1 (238)	0,91		
	2 (329)	0,98		
LRM 23	1 (174)	0,33	36,83	-
	2 (286)	0,23	10,62	-
LRM 24	1 (211)	0,67		
	2 (319)	0,64		
LRM 25	1 (326)	0,57		
	2 (191)	0,54		
LRM 26	1 (302)	0,63		
	2 (212)	0,63		
LRM 31	1(180)	0,94	4,40	0,15
	2(198)	1,02	4,29	0,02
	3(28)	0,96	4,34	0,04
	4(92)	0,93	4,31	0,02
	5(310)	0,92	4,33	0,06
	6(244)	0,94		

* - wszystkie wyniki oznaczeń umieszczone w tabeli są podane przez uczestników badań międzylaboratoryjnych (zostały one umieszczone w formie niezmienniczej).

Tabela 23. Zestawienie nadesłanych wyników oznaczeń zawartości analitów z grupy WWA w próbkach laboratoryjnego materiału odniesienia (LRM gleba 1).

Kod laboratorium	próbka	Zawartość analitów z grupy WWA [µg/kg]																		
		Naftalen		Acenaftylen		Acenaften		Fluoren		Fenantren		Antracen		Fluoranten		Piren		Benzo[a] - fluoranten		
		stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	
LRM 03	1 (70)					62	24	28,1	4,8	592	59	49	18	815	147	500	110			
	2 (110)					288	112	14,6	2,5	1092	109	81	31	882	159	816	180			
LRM 10	1 (167)									526	116	63	14	1002	240	429	103	257	72	
LRM 11	1 (128)							146	27	616	101	132	25	1232	201	1194	159			
	2 (260)							105	16	612	85	122	19	1074	195	956	150			
LRM 12	1 (346)	62	19	26,5	8,0	14,9	4,5	24,3	7,3	261	78	55	17	579	174	514	154			
	2 (353)	89	27	35	10	11,6	3,5	20,2	6,1	322	96	67	20	675	202	601	180			
LRM 12	1 (346)	71	21	35	11	11,2	3,4	23,6	7,1	270	81	58	17	500	150	432	130			
	2 (353)	94	28	48	14	16,2	4,8	31,2	9,4	356	107	79	24	624	187	567	170			
LRM 13	1 (182)									451	113			1212	303					
	2 (75)									453	113			1252	313					
LRM 16	1 (356)																554	205		
	2 (204)																562	208		
LRM 23	1 (174)	5173	601	5100	981	1978	593			9848	820	1493	525			1908	237			
	2 (286)	3575	525	6390	910	2135	547	2265	1119	7420	764	1380	485			2230	219			
LRM 25	1 (326)	942	-	110	-	183	-	190	-	253	-	235	-	2548	417	32	-			
	2 (191)	762	-	69	-	225	-	39,4	-	137	-	321	-	2445	385	61	-			
LRM 30	1 (189)	326	114	129	42	128	42	2661	878	1857	669	113	29	76	-	400	132			
	2 (237)	367	129	164	54	306	101	5326	758	3710	1336	215	56	135	-	650	214			
LRM 31	1(176)	87,7	9,8	46,7	7,2	30,8	6,9	36,9	6,2	384	31	67,8	7,7	710	199	588	73			
	2(45)	90,4	6,2	46,7	7,1	30,7	6,9	33,4	4,5	352	50	67,1	8,6	1194	334	517	62			

* - wszystkie wyniki oznaczeń umieszczone w tabeli są podane przez uczestników badań międzylaboratoryjnych (zostały one umieszczone w formie niezmienionej).

Tabela 23. Ciąg dalszy.

Kod laboratorium	próbka	Zawartość analitów z grupy WWA [$\mu\text{g}/\text{kg}$]																	
		Benzo[a] - antracen		Chryzen		Benzo[b] fluoranten		Benzo[k] - fluoranten		Benzo[a]piren		Dibenzo[a,h] - antracen		Benzo - [g,h,i]perylene		Indeno - [1,2,3,c,d]perylene		Benzo[j]fluoranten	
		stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)
LRM 03	1 (70)	322	55	540	70	1075	278	444	115	477	124	215	41	683	130	782	195		
	2 (110)	365	62	1005	131	1013	217	435	113	701	182	313	59	963	183	776	194		
LRM 10	1 (176)	333	93	370	85	467	159	179	47	269	65	136	34	406	110	374	94	2046	491
LRM 11	1 (128)	478	59	828	104	1376	194	694	85	762	98	296	42	958	104	1088	121		
	2 (260)	468	61	800	97	1400	194	644	80	856	113	264	36	888	102	1084	128		
LRM 12	1 (346)	325	130	698	209	1051	315	480	144	603	181	214	64	1274	383	1228	368		
	2 (353)	353	141	766	230	962	289	375	113	542	163	252	75	1015	305	1045	314		
LRM 12	1 (346)	253	101	552	166	648	195	285	86	434	130	172	52	834	250	835	251		
	2 (353)	323	129	708	212	782	235	318	95	435	131	159	48	780	234	784	235		
LRM 13	1 (182)	407	122	413	124	1294	324	403	101	566	142			1010	303				
	2 (75)	443	133	427	128	1001	250	481	120	538	135			916	275				
LRM 16	1 (356)	290	107	423	157	676	250	319	118	416	154	66	24	634	234	534	198		
	2 (204)	269	100	424	157	659	244	302	112	408	151	65	24	621	230	513	190		
LRM 17	1 (160)	379	113	721	216	887	266	384	118	600	180	137	41	736	221	628	188		
	2 (264)	375	114	711	213	872	262	377	115	583	175	136	41	729	219	621	186		
LRM 18	1 (371)	214	43			804	93	281	33	340	96			608	70	489	37		
	2 (202)	203	41			824	96	283	33	344	97			554	64	403	31		
LRM 23	1 (174)	1200	358	2763	432	1910	23	863	457	4043	465	2195	446	3423	506	2200	536		
	2 (286)	1250	331	2195	399	1755	23	905	423	7985	401	3875	404	5635	456	4020	488		
LRM 25	1 (326)	787	-	1037	-	1328	-	1333	-	778	-	605	-	322	-	468	-		
	2 (191)	693	-	747	-	1570	-	2798	-	1085	-	370	-	468	-	1744	-		
LRM 30	1 (189)	223	83	574	207	628	207	2700	783	148	41	118	39	584	245	271	89		
	2 (237)	260	96	1003	361	1306	431	5788	1679	380	106	285	94	1393	585	679	224		
LRM 31	1(176)	178,7	9,2	607	40	1532	111	131	9	898	138	228	24	1334	192	1008	99		
	2(45)	171	12	561	30	1843	188	136	14	767	96	224	22	1299	191	972	111		

* - wszystkie wyniki oznaczeń umieszczone w tabeli są podane przez uczestników badań międzylaboratoryjnych (zostały one umieszczone w formie niezmienionej).

Tabela 24. Zestawienie nadesłanych wyników oznaczeń analitów z grupy PCB w próbkach laboratoryjnego materiału odniesienia (LRM gleba 1).

Kod laboratorium	próbka	Zawartość analitu z grupy PCB [$\mu\text{g}/\text{kg}$]													
		PCB-28		PCB-28/31		PCB-52		PCB-118		PCB-101		PCB-138		PCB-153/168	
		stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)
LRM 01	1 (072)			1,42	0,31	0,47	0,10	0,66	0,16	0,76	0,17	1,15	0,25	1,97	0,43
	2 (376)			1,43	0,31	0,59	0,13	0,60	0,15	0,66	0,15	1,12	0,25	2,02	0,44
LRM 03	1 (70)	2,37	0,64			10,9	2,8	0,83	0,18	1,85	0,19	4,2	1,5		
	2 (110)	1,43	0,39			9,6	2,5	1,90	0,42	0,65	0,07	2,33	0,86		
LRM 12	1 (346)	2,56	0,51			3,3	1,2	1,88	0,88	2,36	0,47	8,6	2,6		
	2 (353)	2,66	0,53			4,1	1,5	4,4	2,1	2,46	0,49	6,8	2,0		
LRM 12	1 (346)	2,9	0,58			4,5	1,6	1,60	0,75	1,92	0,38	9,4	2,8		
	2 (353)	2,12	0,42			5,2	1,9	2,44	1,15	3,72	0,74	8,2	2,4		
Kod laboratorium	próbka	Zawartość analitu z grupy PCB [$\mu\text{g}/\text{kg}$]													
		PCB-180		PCB-77		PCB-126		PCB-169		PCB-81		PCB-105		PCB-114	
		stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)
LRM 01	1 (072)	0,91	0,20	0,193	0,042	0,019	0,004	0,0086	0,0019	0,0104	0,0023	0,423	0,093	0,0232	0,0051
	2 (376)	1,00	0,22	0,185	0,041	0,009	0,002	0,00239	0,00052	0,0065	0,0014	0,317	0,070	0,0183	0,0040
LRM 03	1 (70)	1,80	0,23												
	2 (110)	0,77	0,10												
LRM 12	1 (346)	2,90	0,61												
	2 (353)	8,4	2,6												
LRM 12	1 (346)	3,3	1,0												
	2 (353)	4,0	1,3												
Kod laboratorium	próbka	Zawartość analitu z grupy PCB [$\mu\text{g}/\text{kg}$]													
		PCB-123		PCB-153		PCB-156		PCB-157		PCB-167		PCB-189			
		stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)	stężenie	U (k=2)		
LRM 01	1 (072)	0,119	0,026			0,153	0,034	0,0272		0,075	0,017	0,0114	0,0025		
	2 (376)	0,094	0,021			0,133	0,029	0,0218		0,067	0,015	0,0097	0,0021		
LRM 03	1 (70)			2,95	0,32										
	2 (110)			1,27	0,14										
LRM 12	1 (346)			4,2	1,6										
	2 (353)			4,4	1,6										
LRM 12	1 (346)			4,7	1,8										
	2 (353)			4,2	1,5										

* - wszystkie wyniki oznaczeń umieszczone w tabeli są podane przez uczestników badań międzylaboratoryjnych (zostały one umieszczone w formie niezmienionej).

8. WYZNACZONE WARTOŚCI ODNIESIENIA

Wyznaczone wartości odniesienia (na podstawie wyników nadesłanych przez laboratoria uczestniczące w badaniach międzylaboratoryjnych, wyznaczono dla tych analitów dla których więcej niż trzy laboratoria nadesłały wyniki) wraz z wartościami rozszerzonej niepewności dla metali, ogólnego węgla organicznego (OWO - TOC), analitów z grupy WWA i PCB przedstawiono w Tabelach 25-28.

Tabela 25. Wartości odniesienia dla metali w próbkach **LRM gleba 1** wyznaczone na podstawie przeprowadzonych badań międzylaboratoryjnych.

ANALIT	WARTOŚĆ ODNIESIENIA	ROZSZERZONA NIEPEWNOŚĆ (k=2)
	[mg/kg]	
Hg	0,1809	0,0068
Cu	285,8	4,9
As	4,46	0,98
Ba	132	60
Cd	1,251	0,086
Co	7,07	0,57
Ni	29,3	1,4
Cr	52,1	5,4
Pb	90,1	3,8
V	30,1	4,3
Zn	1722	30
Mo	5,422	0,062
Mn	387	31
Mg	$47,5 \cdot 10^2$	$6,2 \cdot 10^2$
Ca	$20,3 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^3$
Fe	$20,5 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$
Sn	6,8	2,6

Tabela 26. Wartość odniesienia dla OWO (TOC) w próbkach **LRM gleba 1** wyznaczona na podstawie przeprowadzonych badań międzylaboratoryjnych.

ANALIT	WARTOŚĆ ODNIESIENIA	ROZSZERZONA NIEPEWNOŚĆ (k=2)
	[%]	
TOC	3,97	0,30

Tabela 27. Wartości odniesienia dla analitów z grupy WWA w próbkach **LRM gleba 1** wyznaczone na podstawie przeprowadzonych badań międzylaboratoryjnych.

ANALIT	WARTOŚĆ ODNIESIENIA	ROZSZERZONA NIEPEWNOŚĆ (k=2)
	[µg/kg]	
Naftalen	$2,7 \cdot 10^2$	$15 \cdot 10^2$
Acenaftylen	71	29
Acenaften	109	65
Fluoren	35	16
Fenantren	$4,4 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^2$
Antracen	90	25
Fluoranten	$7,9 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^2$
Piren	$5,1 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^2$
Benzo[a]antracen	333	51
Chryzen	662	88
Benzo[b]fluoranten	$11,3 \cdot 10^2$	$1,6 \cdot 10^2$
Benzo[k]fluoranten	415	91
Benzo[a]piren	562	93
Indeno[1,2,3-c,d]antracen	$7,8 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^2$
Dibenzo[a,h]antracen	$3,1 \cdot 10^2$	$2,1 \cdot 10^2$
Benzo[g,h,i]perylene	$8,2 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^2$

Tabela 28. Wartości odniesienia dla analitów z grupy PCB w próbkach **LRM gleba 1** wyznaczone na podstawie przeprowadzonych badań międzylaboratoryjnych.

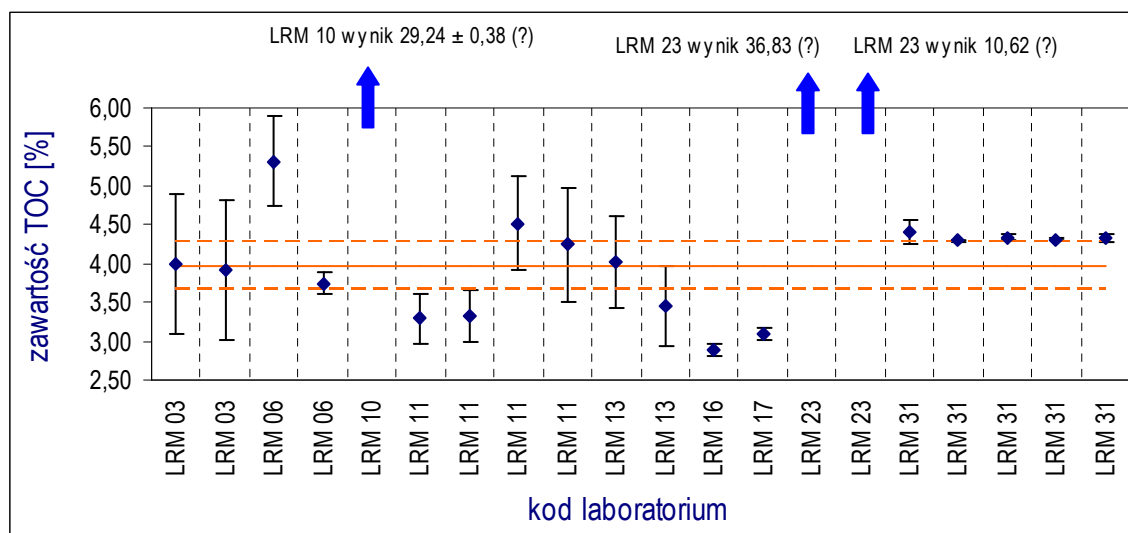
ANALIT	WARTOŚĆ SZACUNKOWA*	ROZSZERZONA NIEPEWNOŚĆ* (K=2)
	[µg/kg]	
PCB-52	4,8	2,7
PCB-118	1,79	0,88
PCB-101	1,80	0,76
PCB-138	5,2	2,4
PCB-180	2,5	1,8

* wartość szacunkowa (tylko trzy laboratoria nadesłały wyniki oznaczeń).

9. OPRACOWANIE WYNIKÓW UZYSKANYCH W TRAKCIE BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH

9.1 PORÓWNANIE WYNIKÓW OZNACZEŃ UZYSKANYCH W TRAKCIE BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH Z WARTOŚCIĄ ODNIESIENIA

Obliczone wartości średnie wraz z wartościami niepewności (dla wyników nadesłanych przez laboratoria uczestniczące w badaniach międzylaboratoryjnych) przedstawiono graficznie na Rysunkach 11-44 (osobno dla każdego z oznaczonych metali, TOC, analitów z grupy WWA). Na wykresach zaznaczono także wartości odniesienia laboratoryjnego materiału odniesienia „Gleba zanieczyszczona przez metale i trwałe związki organiczne” – **LRM gleba 1** (wraz z niepewnością) dla metali, OWO (TOC) oraz analitów z grupy WWA.

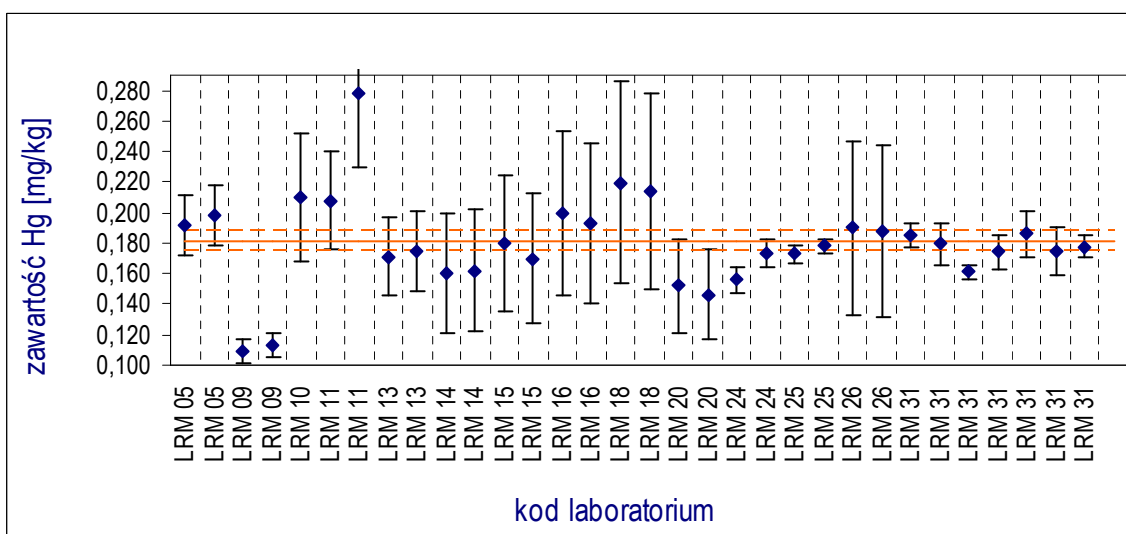


Rysunek 11. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń OWO (TOC) w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

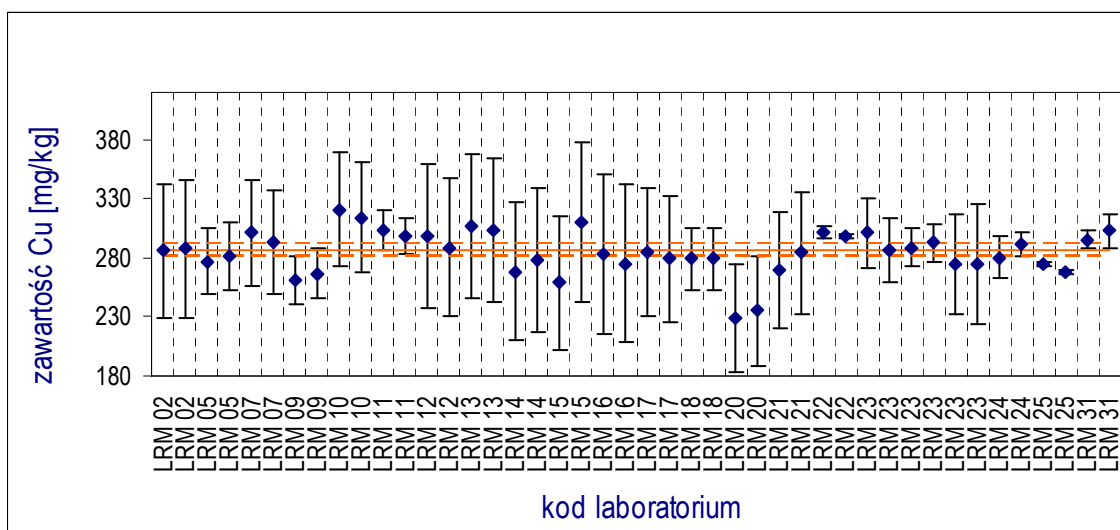
pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

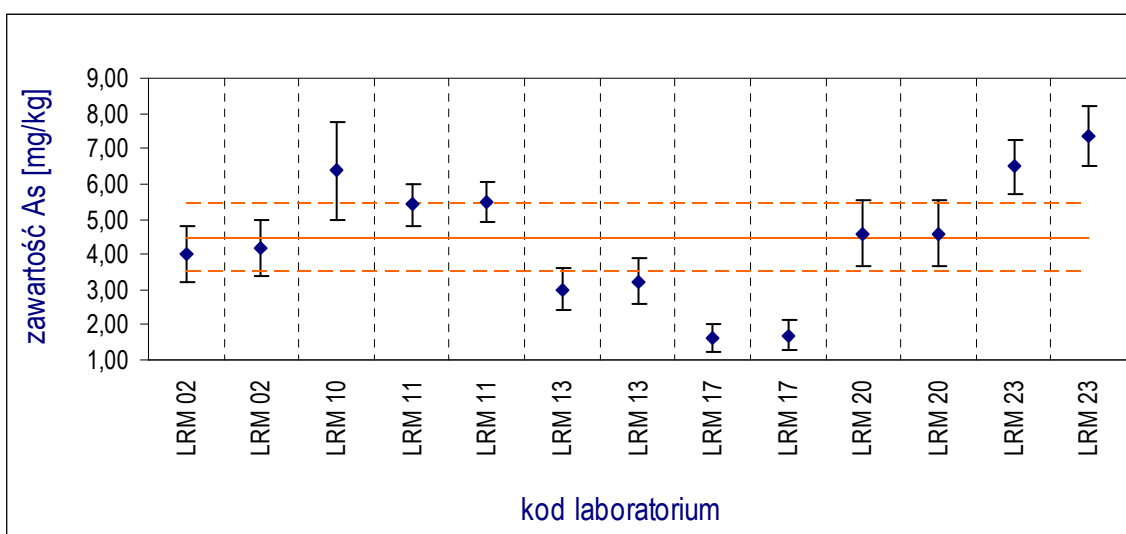
„I” – graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



Rysunek 12. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Hg w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.
 pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;
 pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;
 „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



Rysunek 13. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Cu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.
 pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;
 pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;
 „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

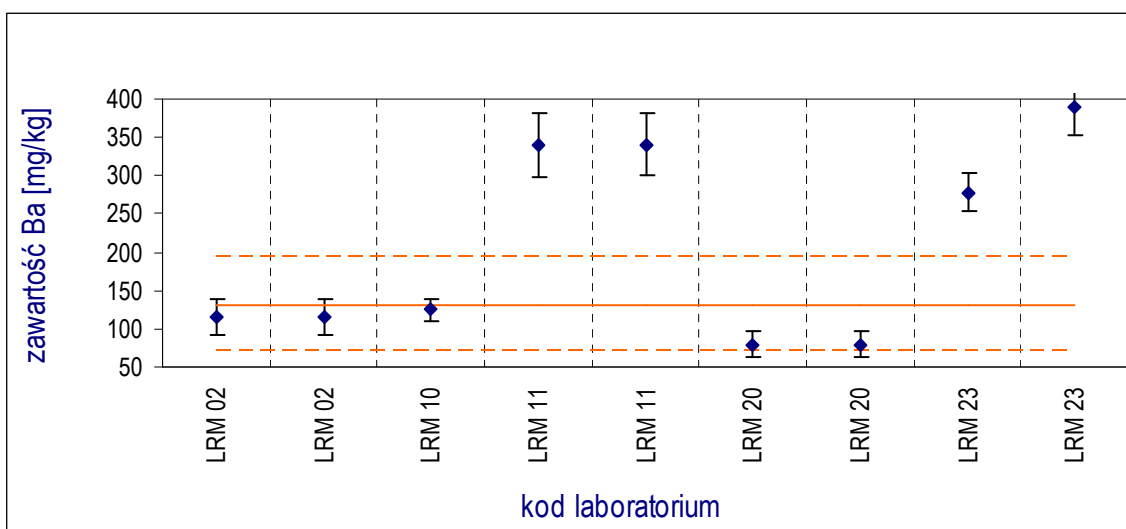


Rysunek 14. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń As w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

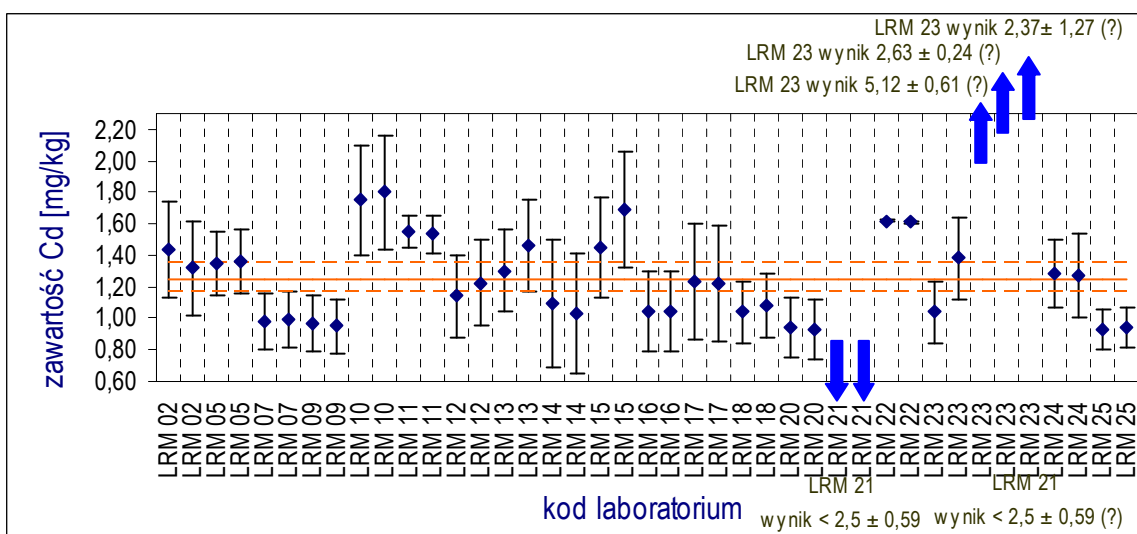


Rysunek 15. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Ba w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

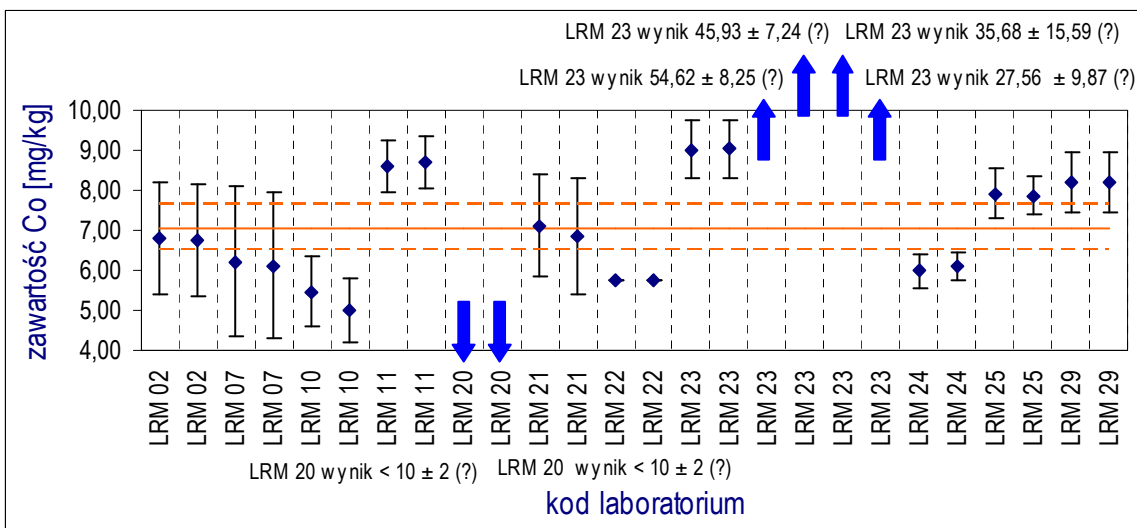


Rysunek 16. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Cd w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

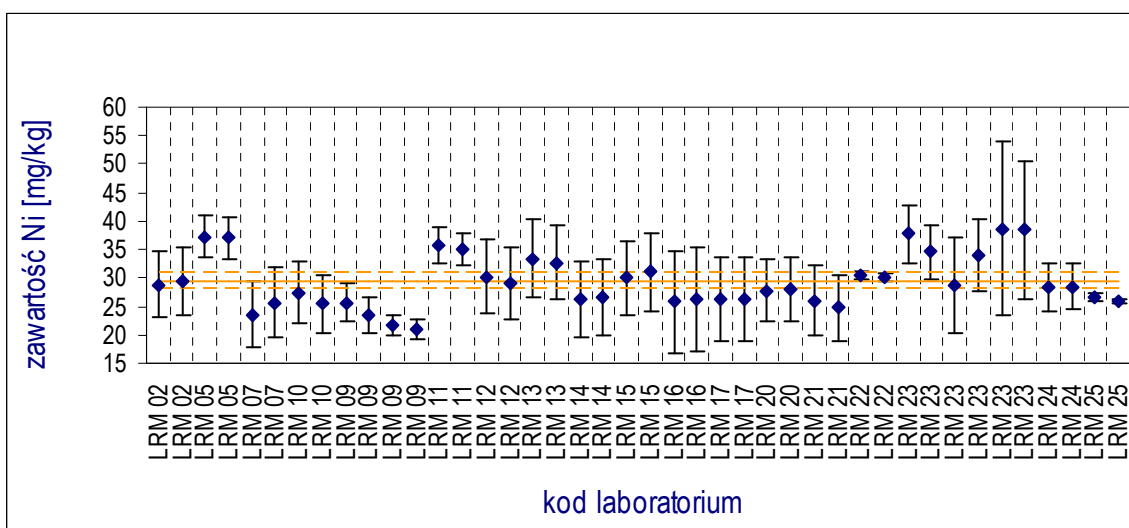


Rysunek 17. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Co w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

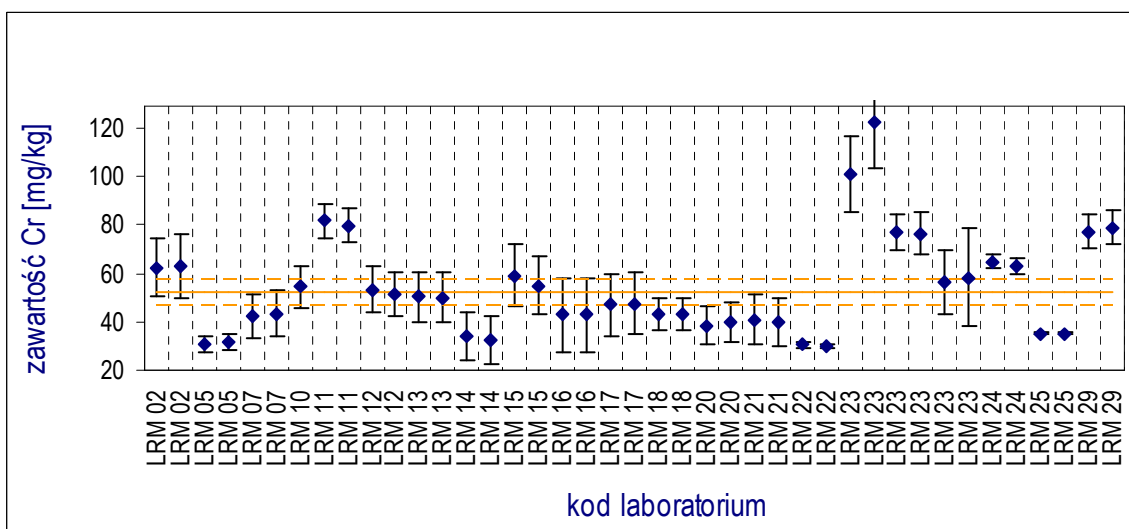


Rysunek 18. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Ni w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

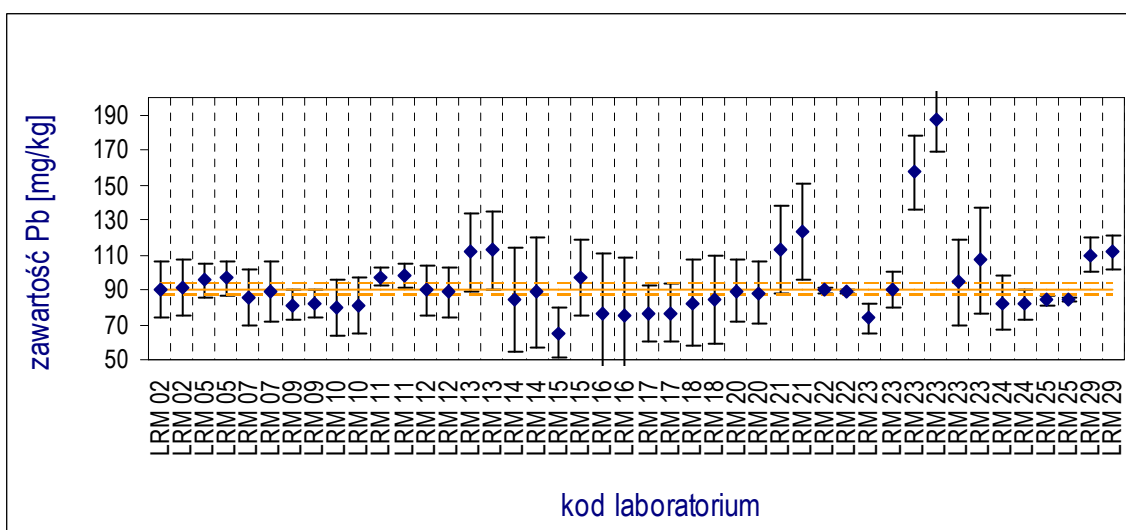


Rysunek 19. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Cr w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

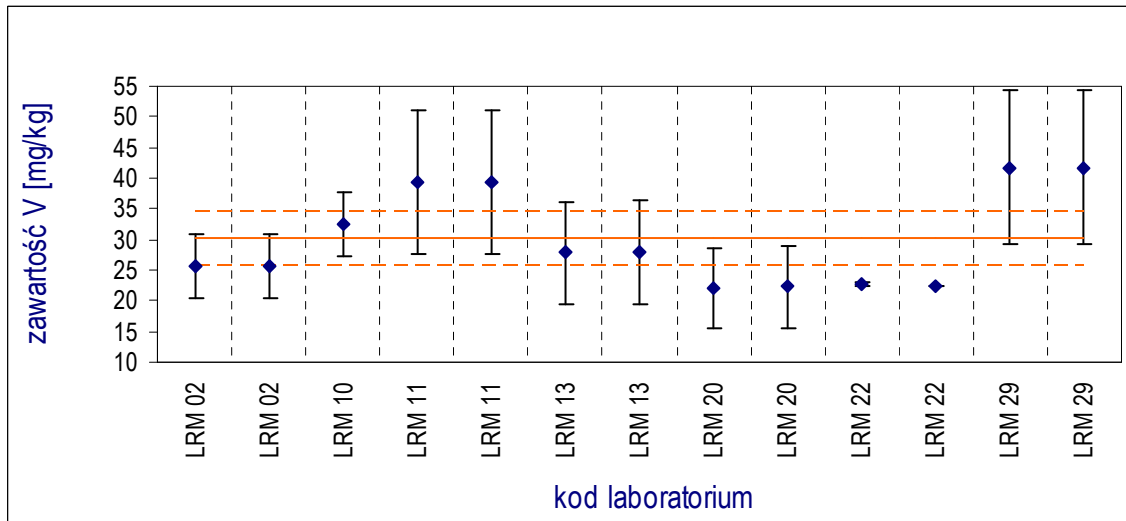
pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

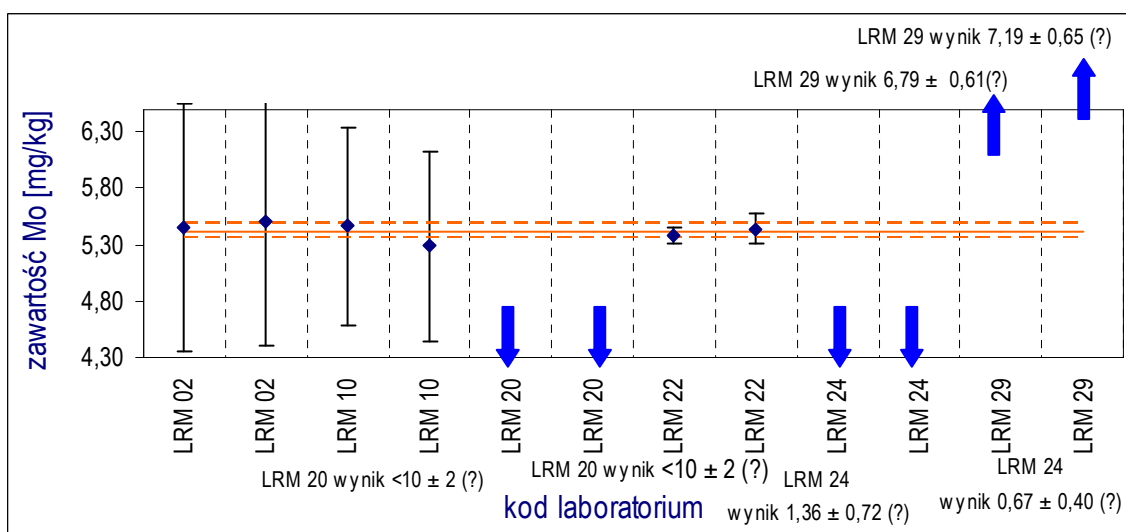
„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



Rysunek 20. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Pb w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.
 pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;
 pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;
 „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



Rysunek 21. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń V w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.
 pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;
 pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;
 „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

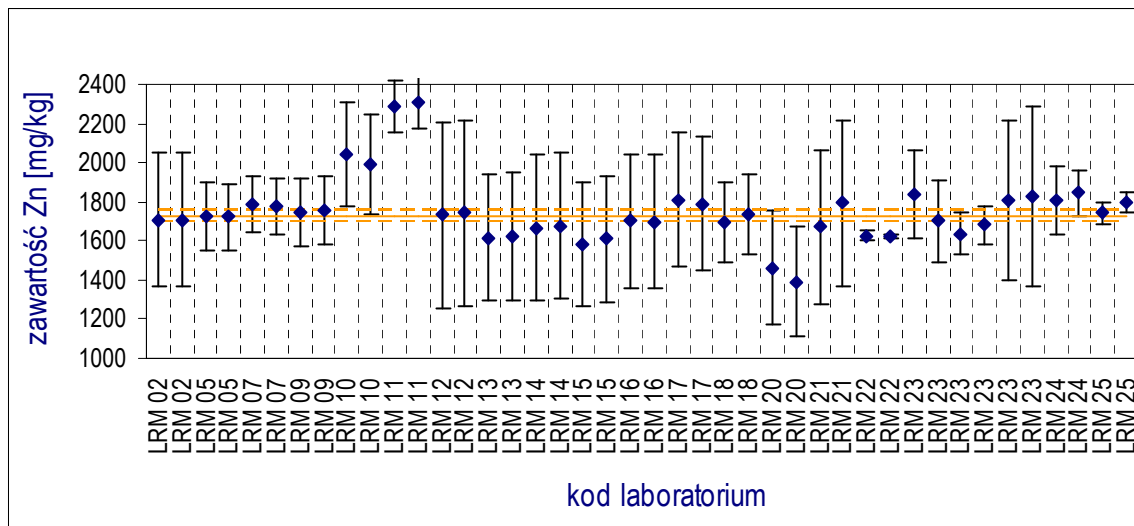


Rysunek 22. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Mo w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

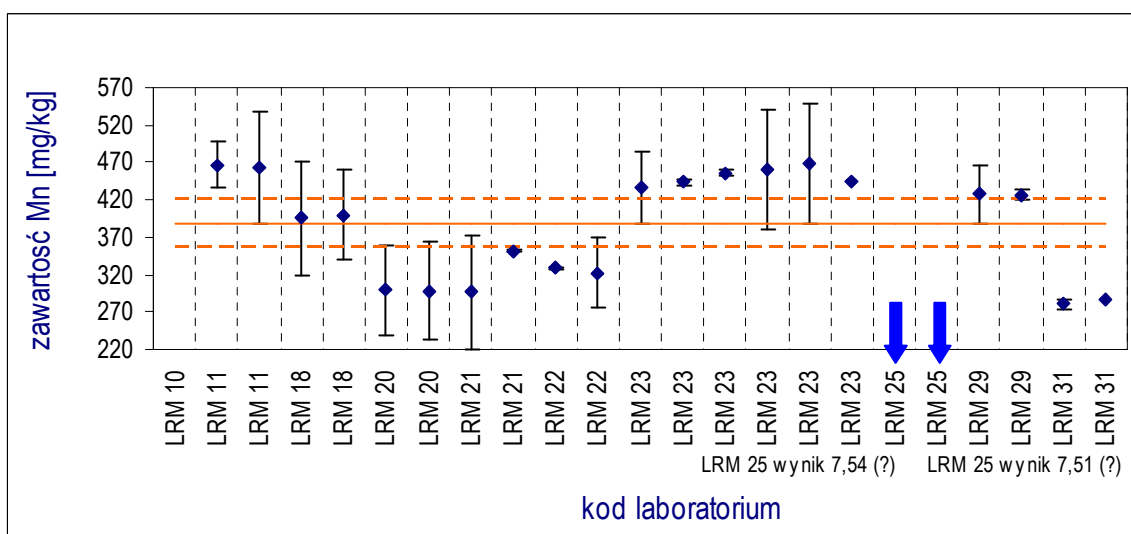


Rysunek 23. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Zn w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

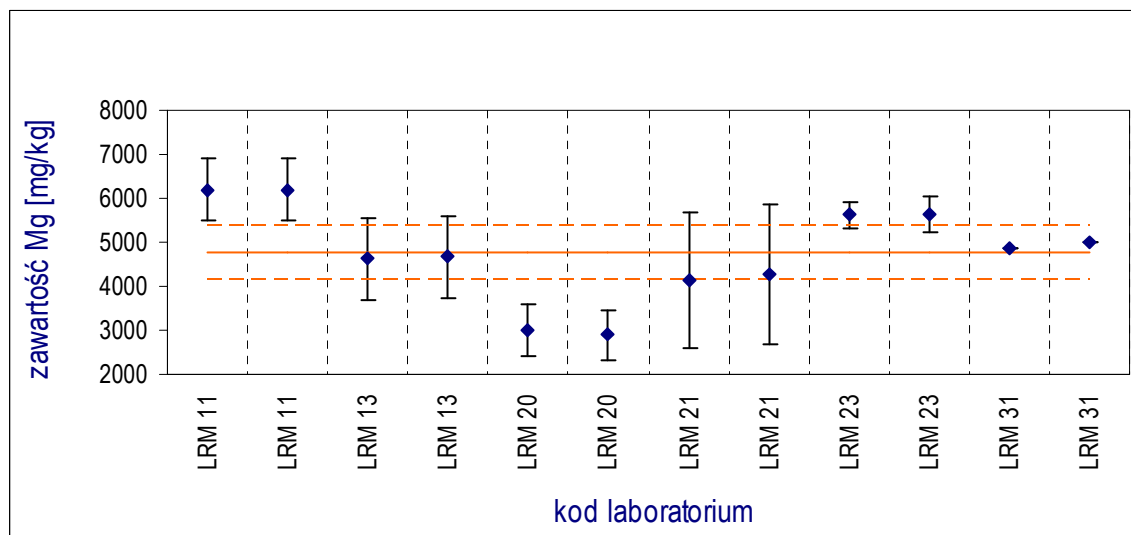


Rysunek 24. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Mn w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

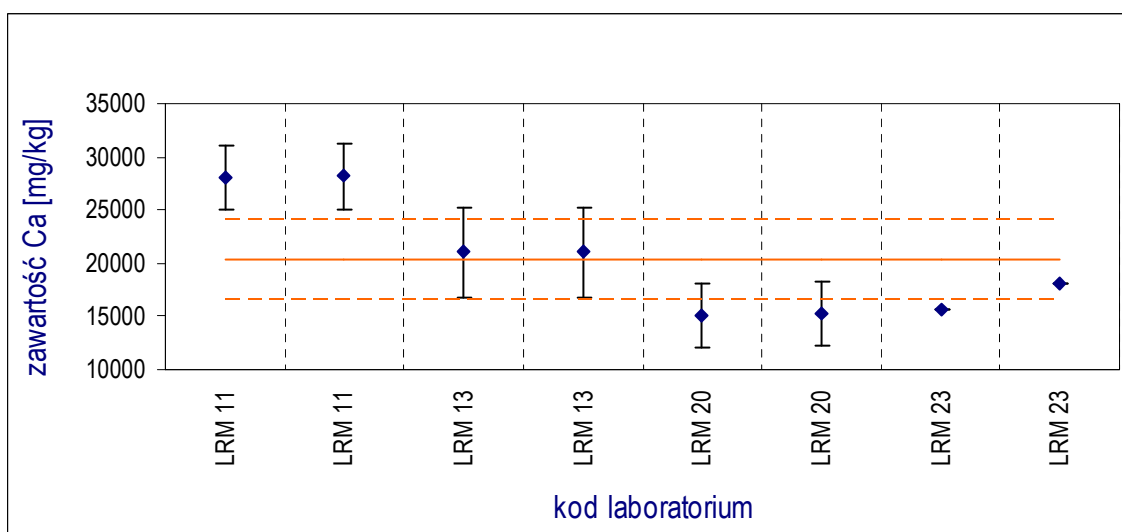


Rysunek 25. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Mg w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

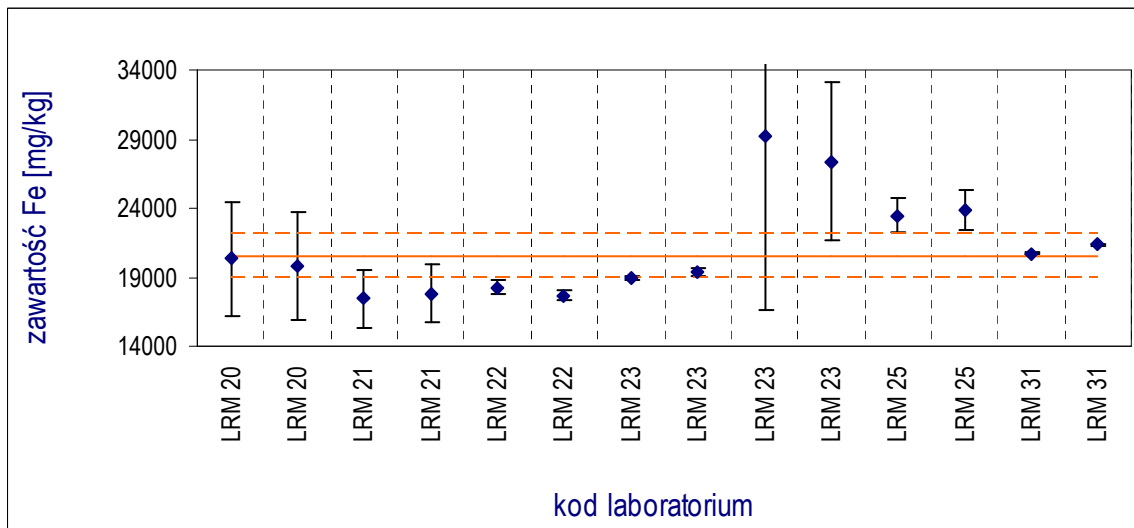


Rysunek 26. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Ca w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

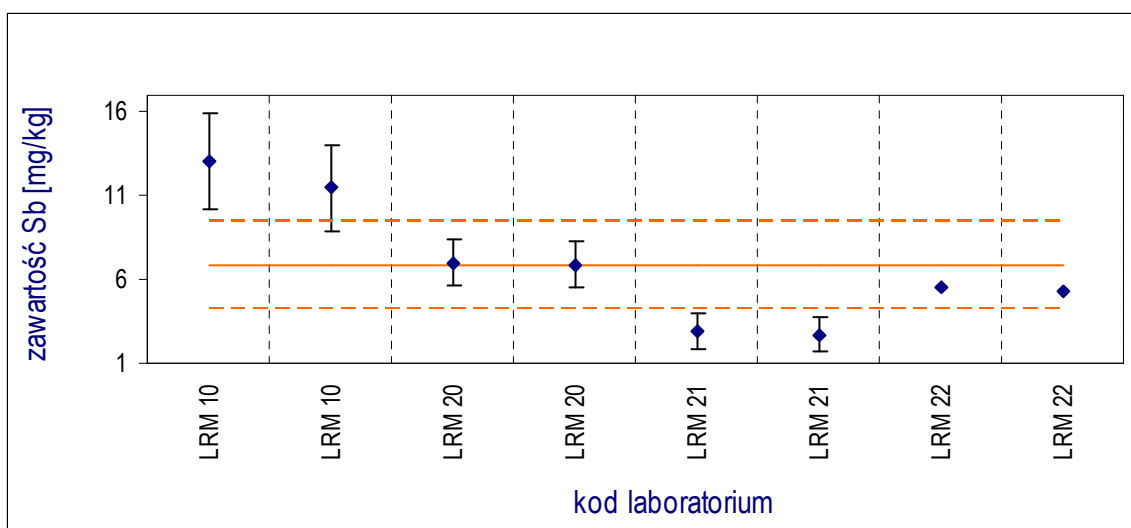


Rysunek 27. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Fe w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

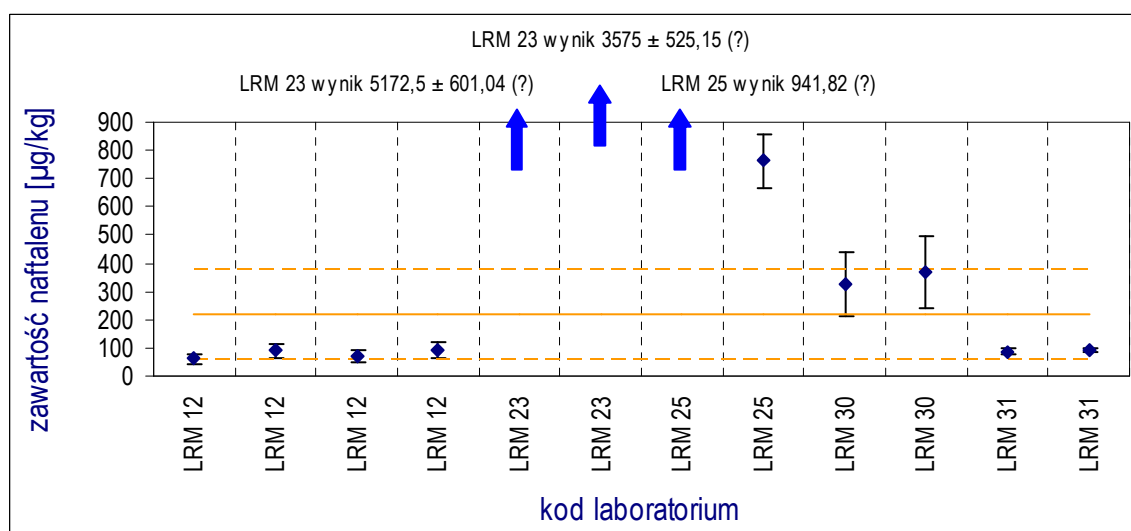


Rysunek 28. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń Sn w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

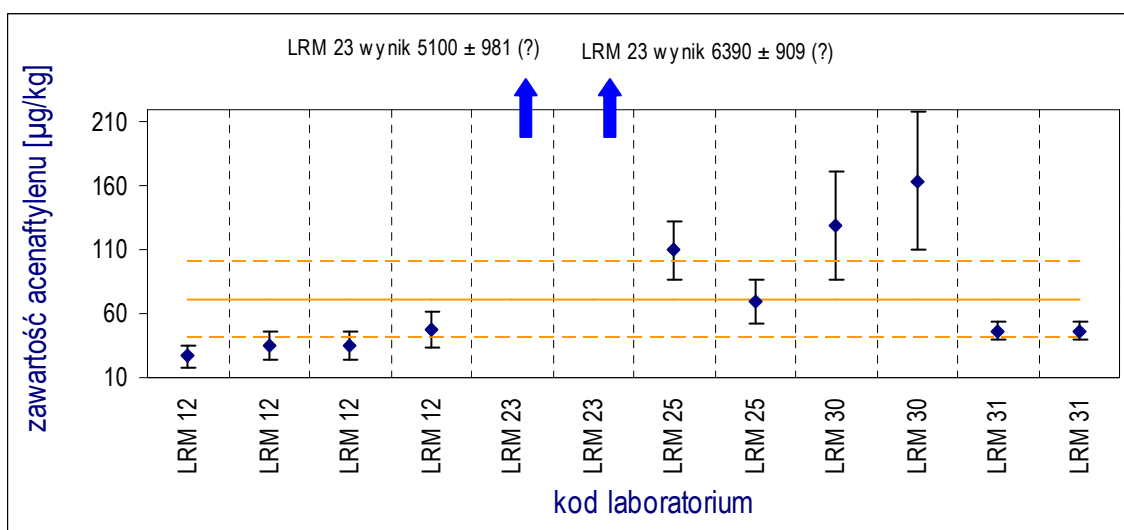


Rysunek 29. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń naftalenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

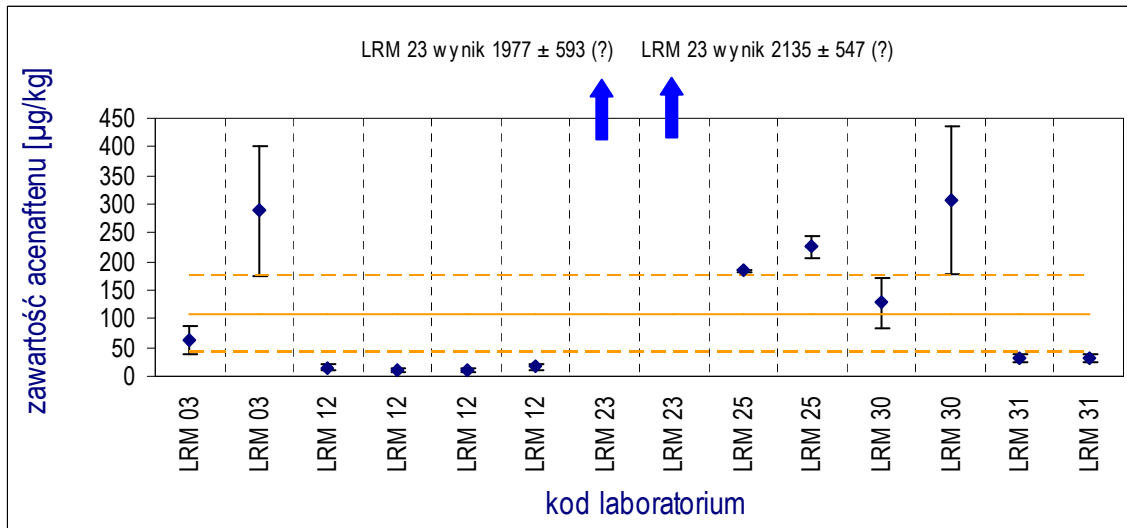
pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

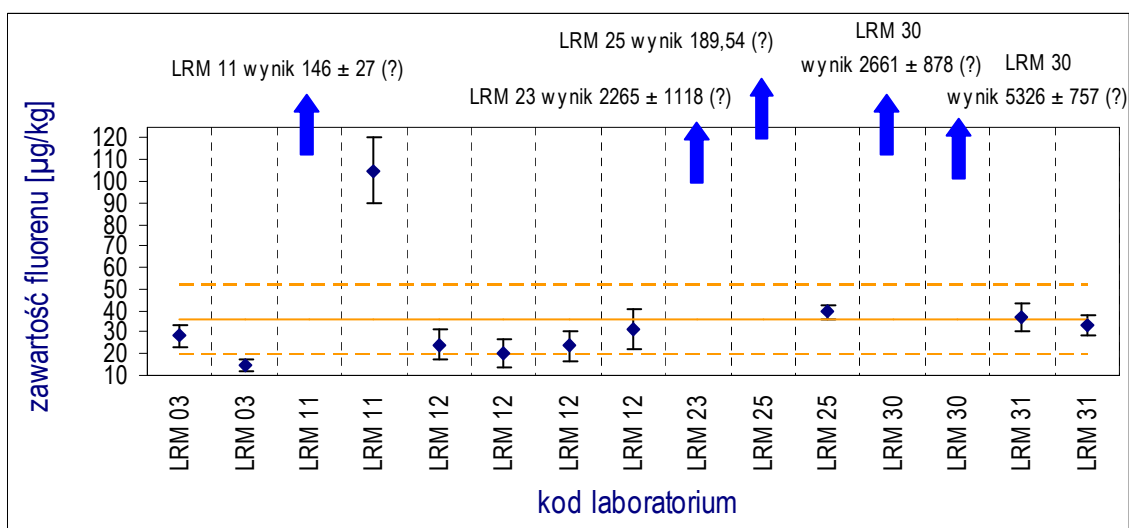
„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



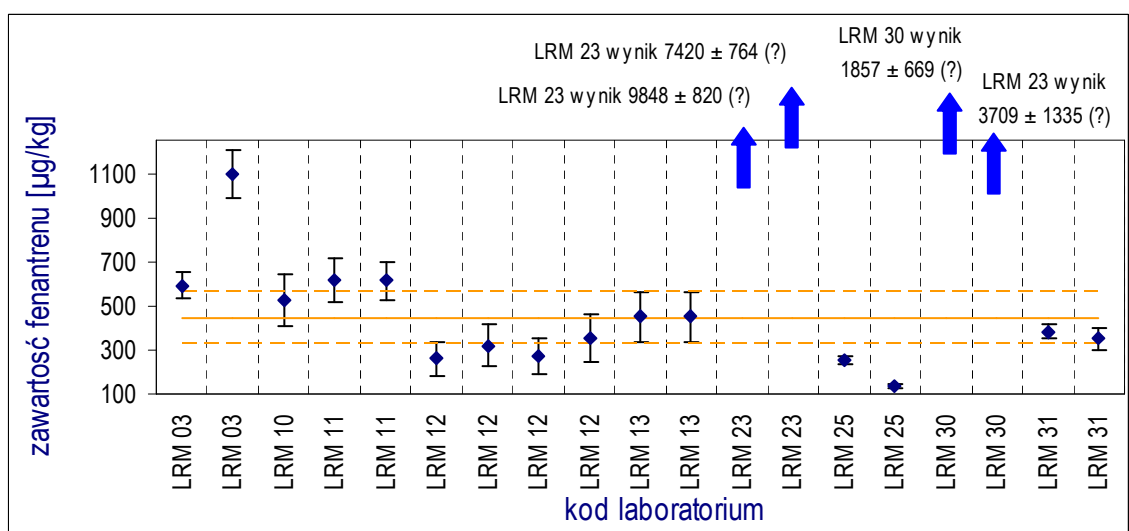
Rysunek 30. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń acenaftylenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.
 pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;
 pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;
 „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



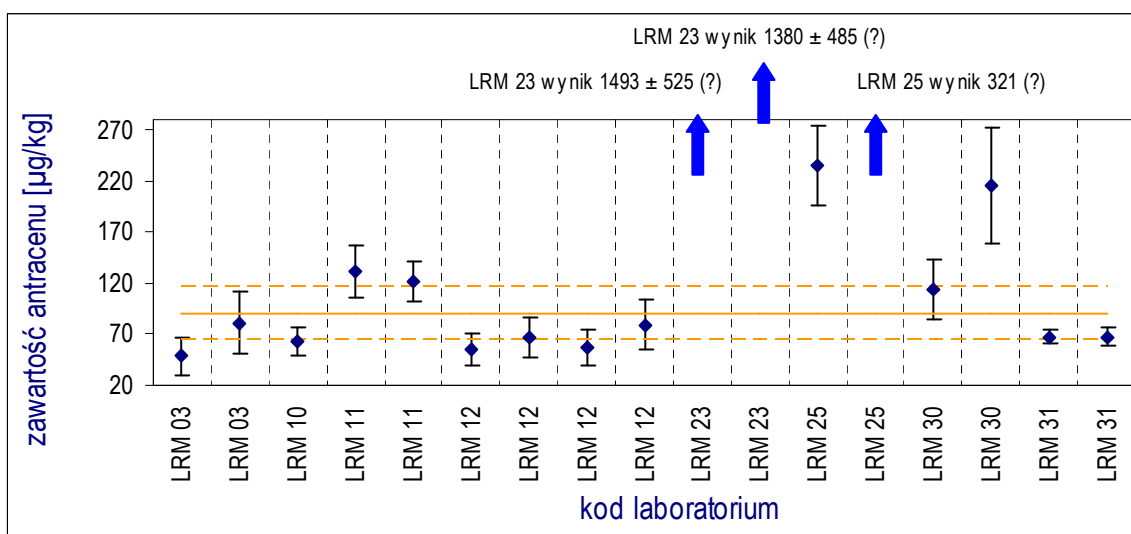
Rysunek 31. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń acenaftylenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.
 pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;
 pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;
 „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



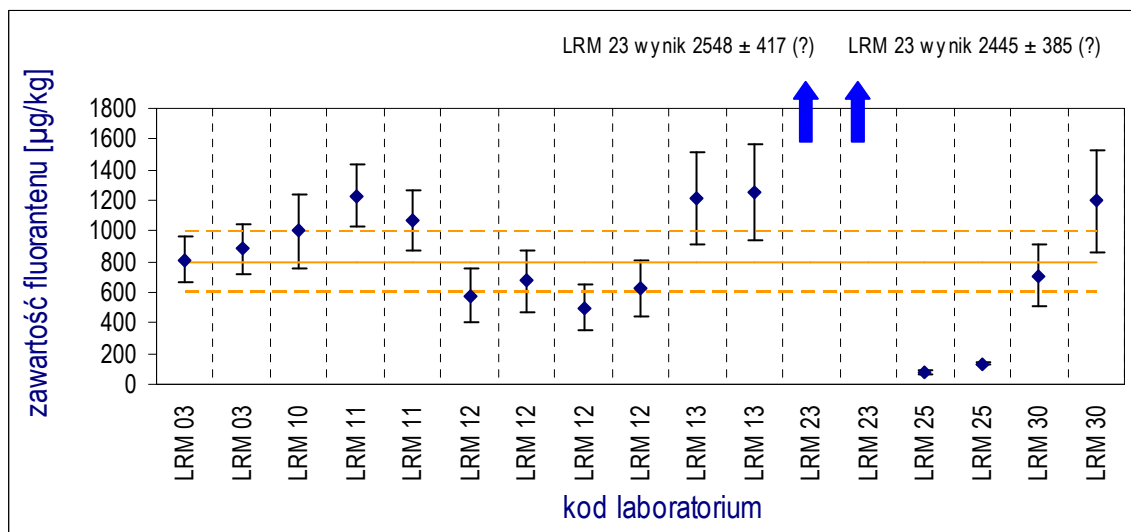
Rysunek 32. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń fluorenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.
 pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;
 pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;
 „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



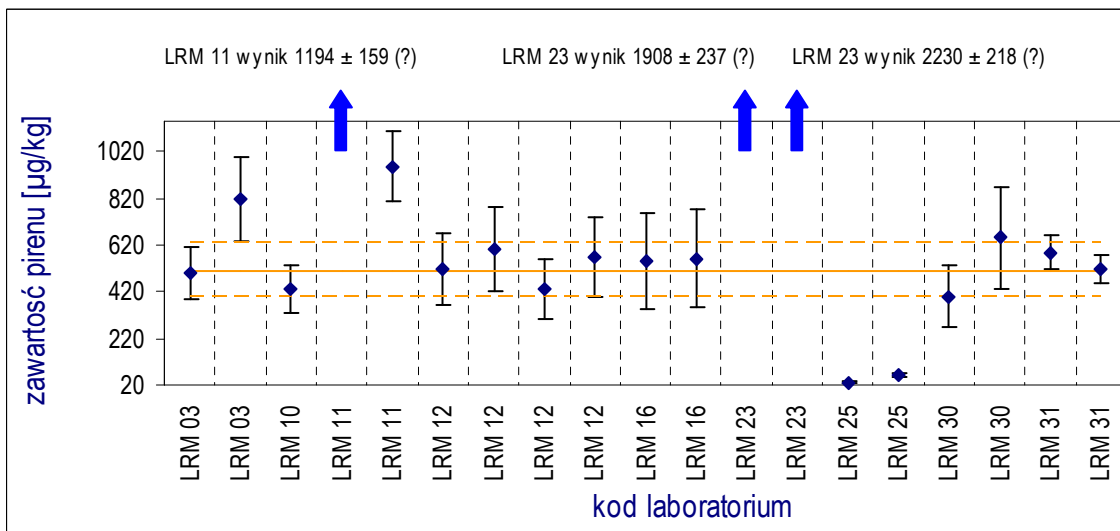
Rysunek 33. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń fenantrenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.
 pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;
 pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;
 „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



Rysunek 34. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń antracenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.
 pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;
 pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;
 „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



Rysunek 35. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń fluorantenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.
 pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;
 pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;
 „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

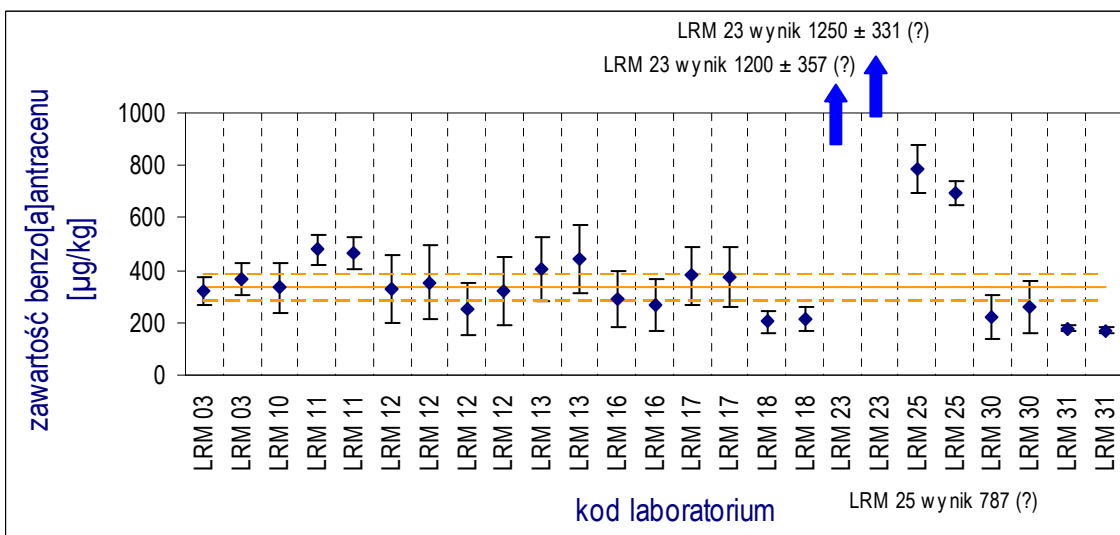


Rysunek 36. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń pirenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

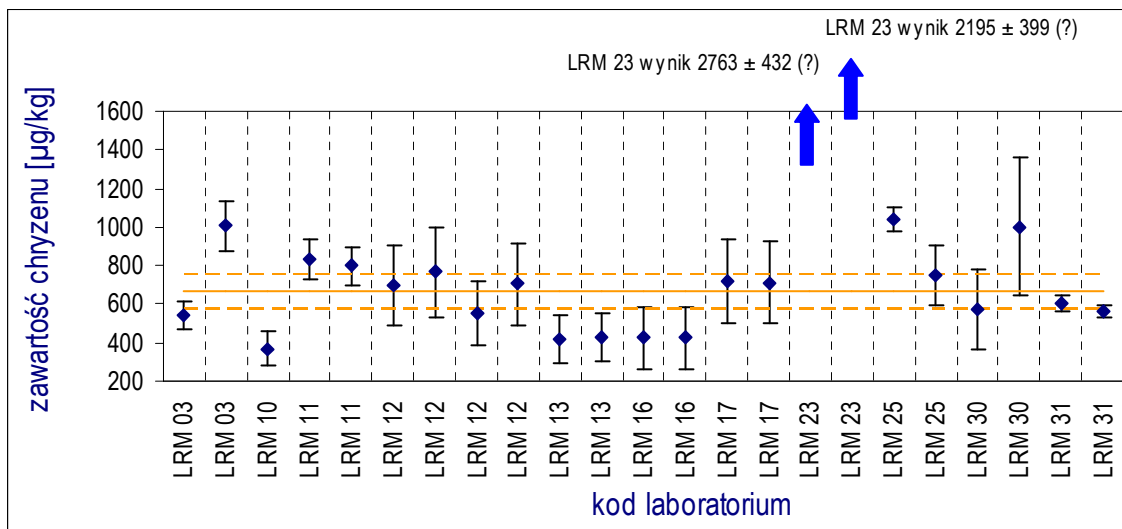


Rysunek 37. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń benzo[a]antracenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

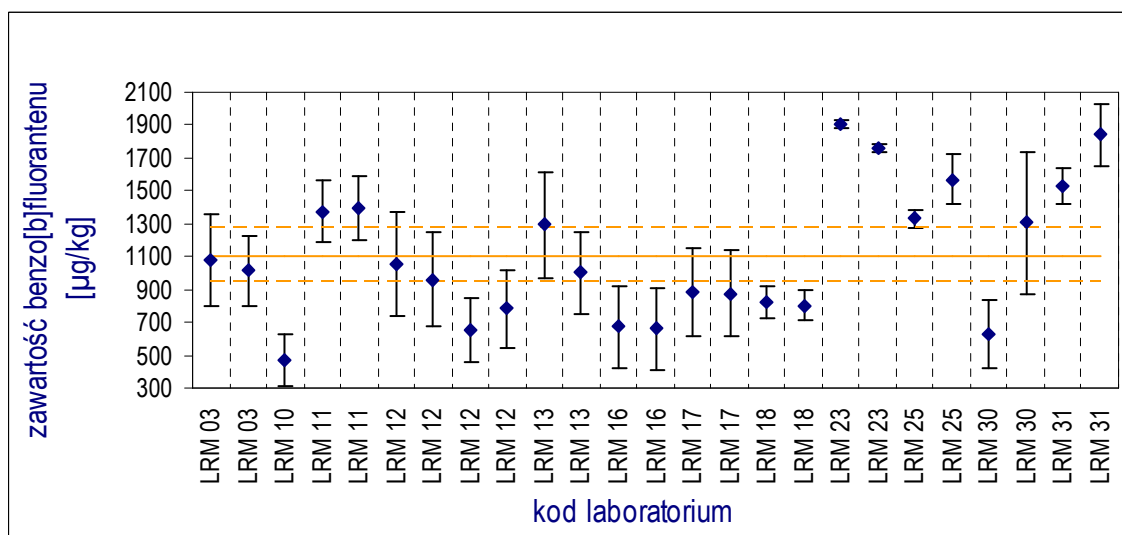


Rysunek 38. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń chryzenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

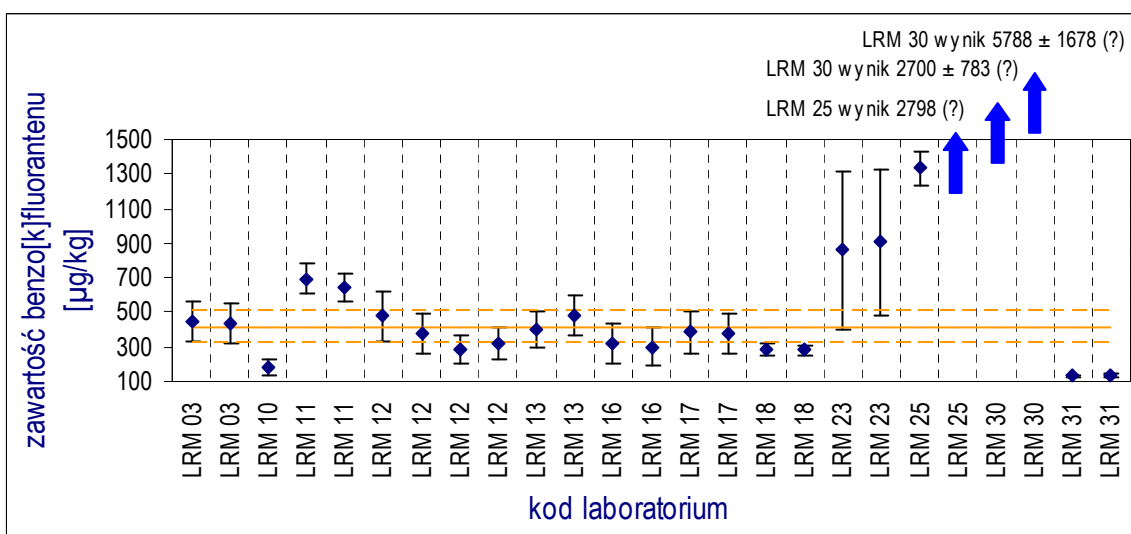


Rysunek 39. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń benzo[b]fluorantenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

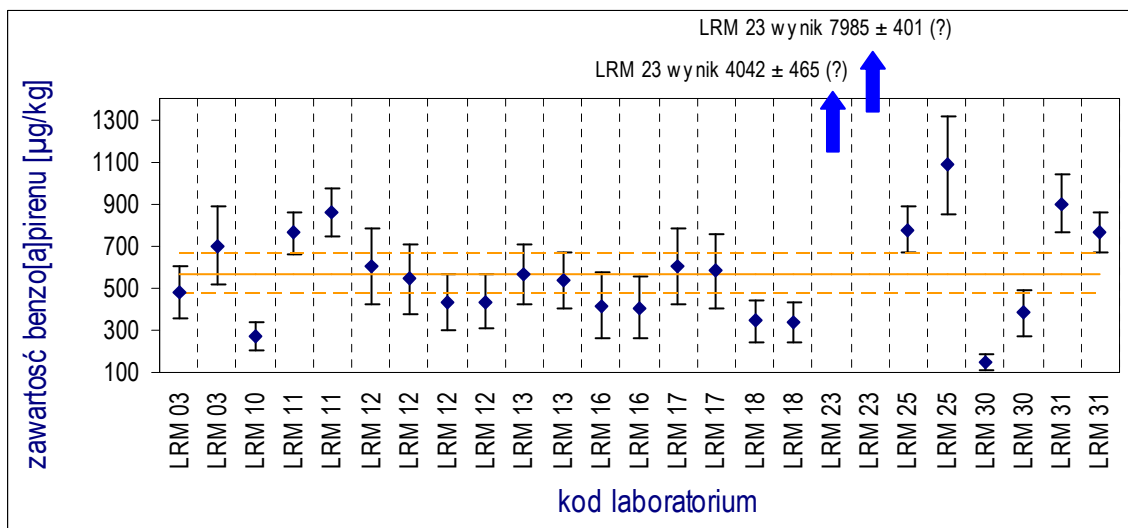
pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

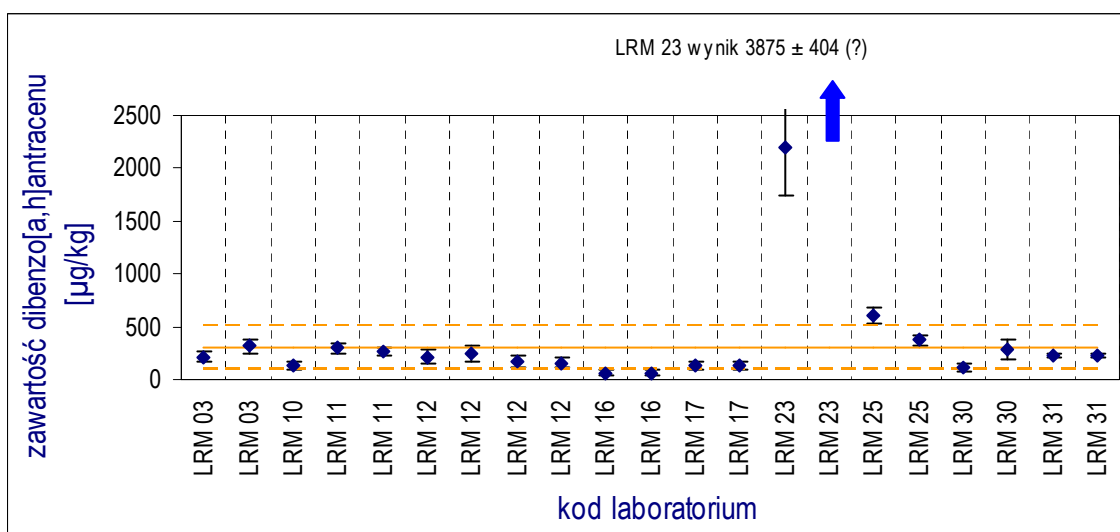
„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



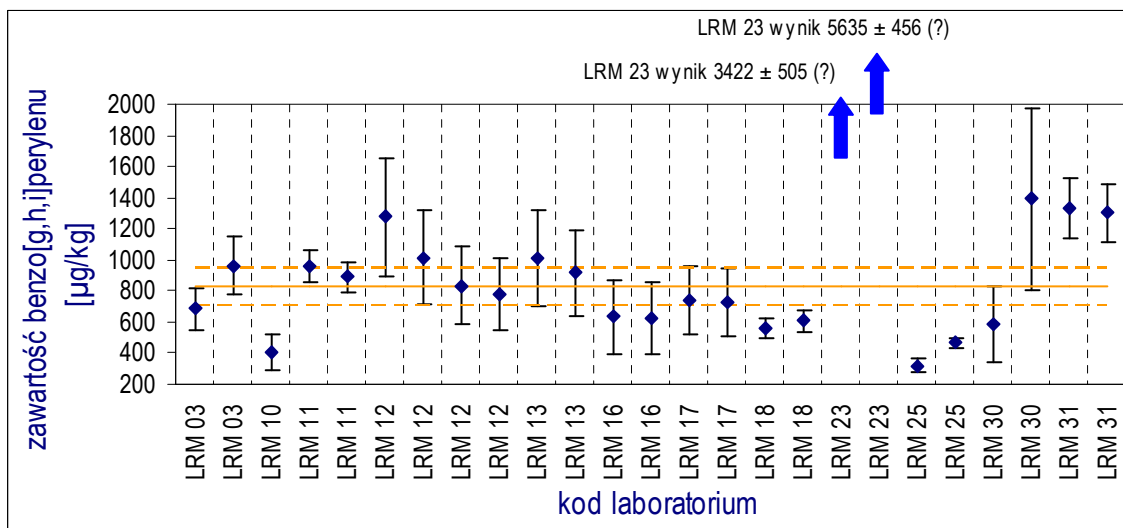
Rysunek 40. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń benzo[k]fluorantenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia; pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia; pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia; „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



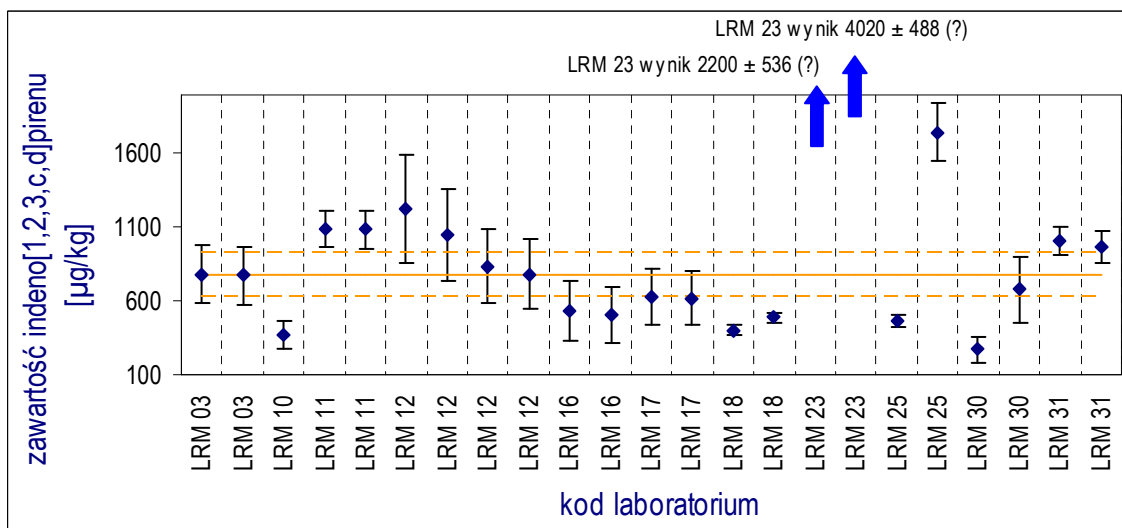
Rysunek 41. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń benzo[a]pirenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia; pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia; pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia; „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



Rysunek 42. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń dibenzo[a,h]antracenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.
 pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;
 pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;
 „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



Rysunek 43. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń benzo[g,h,i]peryleny w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.
 pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;
 pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;
 „I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.



Rysunek 44. Porównanie otrzymanych wartości wyników oznaczeń indeni[1,2,3,c,d]pirenu w laboratoryjnym materiale odniesienia - **LRM gleba 1** z wartością odniesienia.

pomarańczowa linia ciągła – wartość odniesienia;

pomarańczowe linie przerywane – niepewność wartości odniesienia;

„I” - graficzny obraz wartości niepewności poszczególnych wyników oznaczeń.

9.2 WYNIKI ODBIEGAJĄCE – WYKORZYSTANIE TESTU HAMPPEL’A

W celu wyeliminowania wyników odbiegających (wśród nadesłanych wyników przez laboratoria uczestniczące w badaniach międzylaboratoryjnych) zastosowano test Hampela’a. W związku z tym obliczono wartości mediany oraz odchylenia od tej wartości dla każdego z wyników pomiarów. Następnie dla otrzymanego zbioru odchyleń wyznaczono medianę. Jeżeli wartość odchyłki wyniku oznaczenia przekraczała 4,5-krotnie wartość mediany z odchylek dany wynik uznawano jako odbiegający. Uzyskane w ten sposób wartości zestawiono w Tabelach 29-31.

Tabela 29. Wyeliminowane wyniki odbiegające w wyniku zastosowania testu Hampel’a wśród nadesłanych wyników (przez uczestników badania międzylaboratoryjnego) oznaczeń zawartości OWO (TOC) w próbkach **LRM gleba 1**.

Kod laboratorium	próbka	Zawartość TOC [%]
LRM 03	1 (70)	4,0
	2 (110)	3,9
LRM 06	1 (111)	5,32
	2 (378)	3,75
LRM 10	1 (167)	29,24*
LRM 11	1 (128)	3,29
	2 (260)	3,32
	1 (128)	4,52
LRM 13	2 (260)	4,24
	1 (182)	4,02
LRM 16	2 (75)	3,44
	1 (356)	2,89
LRM 23	2 (204)	3,08
	1 (174)	36,83*
LRM 31	2 (286)	10,62*
	1(180)	4,40
	2(198)	4,29
	3(28)	4,34
	4(92)	4,31
	5(310)	4,33

* wyniki odbiegające zostały wykreślone („~~XX,XX~~”).

Tabela 30. Wyeliminowane wyniki odbiegające w wyniku zastosowania testu Hampel'a wśród nadesłanych wyników (przez uczestników badania międzylaboratoryjnego) oznaczeń zawartości metali w próbkach **LRM gleba 1.**

Kod laboratorium	próbka	Zawartość metali [mg/kg]																
		Hg	Cu	Cd	Ni	Cr	Pb	Zn	Mn	As	Ba	V	Mo	Mg	Ca	Fe	Co	Sn
LRM 02	1 (141)	-	286	1,44	28,88	62,47	89,65	1707	-	4,00	115	25,6	5,5	-	-	-	6,8	-
	2 (368)	-	288	1,32	29,48	63,10	91,10	1709	-	4,16	115	25,6	5,5	-	-	-	6,8	-
LRM 05	1 (389)	0,192	277	1,35	37,28	30,84	95,58	1724	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 (379)	0,198	281	1,36	36,98	31,38	96,62	1720	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LRM 07	1 (361)	-	301	0,98	23,60	42,40	85,20	1787	-	-	-	-	-	-	-	-	6,2	-
	2 (069)	-	293	1,00	25,58	43,52	88,72	1773	-	-	-	-	-	-	-	-	6,1	-
LRM 09	1 (262)	0,109*	261	0,97	25,70	-	81,42	1747	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 (337)	0,113*	267	0,95	23,39	-	81,68	1753	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LRM 09	1 (262)	-	-	-	21,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 (337)	-	-	-	20,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LRM 10	1 (167)	0,210	314	1,75	27,33	54,60	80,10	2040*	46,7*	6,4	125	32,6	5,5	-	-	-	5,5	13,1
	2 (167)	-	321	1,80	25,53	-	80,65	1991	-	-	-	-	5,47	-	-	-	5,0	11,5
LRM 11	1 (128)	0,208	303	1,55	35,70	81,62	97,50	2285*	466	5,40	340*	39	-	6201	28038	-	8,60	-
	2 (260)	0,278*	299	1,53	35,12	79,68	97,68	2305*	463	5,48	340*	39	-	6197	28149	-	8,72	-
LRM 12	1 (346)	-	299	1,14	30,23	53,20	89,79	1733	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 (353)	-	289	1,23	29,08	51,29	88,76	1741	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LRM 13	1 (182)	0,171	307	1,30	33,45	50,23	111,45	1615	-	2,99	-	27,8	-	4619	21075	-	-	-
	2 (75)	0,175	303	1,47	32,63	50,10	112,70	1626	-	3,23	-	28,0	-	4663	21018	-	-	-
LRM 14	1 (366)	0,160	268	1,10	26,22	34,10	84,51	1664	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 (155)	0,162	278	1,03	26,50	32,41	88,41	1679	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LRM 15	1 (292)	0,180	259	1,45	30,00	59,00	65,00	1580	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 (355)	0,170	310	1,69	31,00	55,00	97,00	1610	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LRM 16	1 (356)	0,199	283	1,05	25,80	42,80	76,82	1703	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 (204)	0,193	275	1,05	26,18	42,80	75,14	1700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LRM 17	1 (160)	-	285	1,24	26,22	46,85	75,94	1811	-	1,64	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 (264)	-	279	1,23	26,28	47,30	76,85	1792	-	1,70	-	-	-	-	-	-	-	-
LRM 18	1 (371)	0,220	279	1,04	-	43,16	84,04	1697	395	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 (202)	0,214	279	1,08	-	43,12	82,58	1736	400	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LRM 20	1 (349)	0,152	229*	0,95	27,80	38,55	89,30	1463	300	4,60	80	22,1	<10*	2998	15140	20307	<10,0*	7,0
	2 (206)	0,147	235	0,93	28,10	39,80	88,30	1393*	299	4,60	80	22,4	<10*	2892	15299	19813	<10,0*	6,9
LRM 21	1 (209)	-	270	< 2,5	25,98	40,96	113,00	1670	297	-	-	-	-	4140	-	17440	7,1	2,9
	2 (358)	-	284	< 2,5	24,72	40,10	122,80	1792	352	-	-	-	-	4280	-	17840	6,8	2,7
LRM 22	1 (238)	-	302	1,62	30,36	30,66	89,58	1628	328	-	-	22,7	5,38	-	-	18227	5,76	5,48
	2 (329)	-	298	1,61	30,16	29,94	88,98	1622	323	-	-	22,4	5,44	-	-	17677	5,77	5,30
LRM 23	1 (174)	-	301	1,04	37,76	101	73,69	1838	437	6,48	278	-	-	5618	15674	18940	9,01	-
	2 (286)	-	286	1,38	34,65	122*	90,19	1700	443	7,33	389*	-	-	5633	18146	19377	9,03	-
LRM 23	1 (174)	-	289	5,12*	28,59	76,83	157,20*	1638	456	-	-	-	-	-	-	29152*	54,6*	-
	2 (286)	-	293	2,63*	33,98	76,48	187,20*	1682	460	-	-	-	-	-	-	27400	45,9*	-
LRM 23	1 (174)	-	274	-	38,68	56,48	94,16	1808	-	-	-	-	-	-	-	-	35,7*	-
	2 (286)	-	275	2,37*	38,38	58,09	107,24	1827	-	-	-	-	-	-	-	-	27,6*	-

Tabela 30. Ciąg dalszy.																		
LRM 24	1 (211)	0,156	280	1,28	28,32	64,71	82,29	1810	468	-	-	-	1,36*	-	-	-	5,99	-
	2 (319)	0,173	291	1,27	28,49	63,18	81,60	1844	445	-	-	-	0,67*	-	-	-	6,11	-
LRM 25	1 (326)	0,173	274	0,93	26,49	35,18	83,92	1745,60	7,54*	-	-	-	-	-	-	23469	7,92	-
	2 (191)	0,178	267	0,94	25,96	34,99	84,54	1795,10	7,51*	-	-	-	-	-	-	23843	7,87	-
LRM 26	1 (302)	0,190	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2 (212)	0,188	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LRM 29	1 (062)	-	-	-	-	77,07	110,0	-	428	-	-	41,7	6,79*	-	-	-	8,19	-
	2 (323)	-	-	-	-	78,80	111	-	427	-	-	41,7	7,19*	-	-	-	8,19	-
LRM 31	1(28)	0,186	295,5	-	-	-	-	-	280,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2(310)	0,180	303	-	-	-	-	-	286,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	3(198)	0,161	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4859	-	20736	-	-
	4(277)	0,174	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4997	-	21328	-	-
	5(122)	0,186	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	6(92)	0,175	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	7(244)	0,178	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* wyniki odbiegające zostały wykreślone („~~XX,XX~~”).

Tabela 31. Wyeliminowane wyniki odbiegające w wyniku zastosowania testu Hampel'a wśród nadesłanych wyników (przez uczestników badania międzylaboratoryjnego) oznaczeń zawartości analitów z gupy WWA w próbkach **LRM gleba 1**.

Kod laboratorium	próbka	Zawartość analitów z grupy WWA [µg/kg]															
		Naftalen	Acenaftylen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Antracen	Fluoranten	Piren	Benzo[a] - antracen	Chryzen	Benzo[b] fluoranten	Benzo[k] - fluoranten	Benzo[a]piren	Dibenzo[a,h] - antracen	Benzo - [g,h,i]perylen	Indeno[1,2,3-c,d]perylen
LRM 03	1 (70)	-	-	62	28,1	592	49	815	500	322	540	1075	444	477	215	683	782
	2 (110)	-	-	288	14,6	1092	81	882	816	365	1005	1013	435	701	313	963	776
LRM 10	1 (168)	-	-	-	-	526	63	1002	429	333	370	467	179	269	136	406	374
LRM 11	1 (128)	-	-	-	146*	616	132	1232	1194*	478	828	1376	694	762	296	958	1088
	2 (260)	-	-	-	105	612	122	1074	956	468	800	1400	644	856	264	888	1084
LRM 12	1 (346)	62	26,5	14,9	24,3	261	55	579	514	325	698	1051	480	603	214	1274	1228
	2 (353)	89	35	11,6	20,2	322	67	675	601	353	766	962	375	542	252	1015	1045
LRM 12	1 (346)	71	35	11,2	23,6	270	58	500	432	253	552	648	285	434	172	834	835
	2 (353)	94	48	16,2	31,2	356	79	624	567	323	708	782	318	435	159	780	784
LRM 13	1 (182)	-	-	-	-	451	-	1212	-	407	413	1294	403	566	-	1010	-
	2 (75)	-	-	-	-	453	-	1252	-	443	427	1001	481	538	-	916	-
LRM 16	1 (356)	-	-	-	-	-	-	-	554	290	423	676	319	416	66	634	534
	2 (204)	-	-	-	-	-	-	-	562	269	424	659	302	408	65	621	513
LRM 17	1 (160)	-	-	-	-	-	-	-	-	379	721	887	384	600	137	736	628
	2 (264)	-	-	-	-	-	-	-	-	375	711	872	377	583	136	729	621
LRM 18	1 (371)	-	-	-	-	-	-	-	-	214	-	804	281	340	-	608	489
	2 (202)	-	-	-	-	-	-	-	-	203	-	824	283	344	-	554	403
LRM 23	1 (174)	5173*	5100*	1978*	-	9848*	1493*	2548*	1908*	1200*	2763*	1910	863	4043*	2195*	3423*	2200*
	2 (286)	3575*	6390*	2135*	2265*	7420*	1380*	2445*	2230*	1250*	2195*	1755	905	7985*	3875*	5635*	4020*
LRM 25	1 (326)	942*	110	183	190*	253	235	76	32*	787*	1037	1328	1333*	778	605*	322	468
	2 (191)	762	69	225	39,4	137	321*	135	61*	693	747	1570	2798*	1085	370	468	1744
LRM 30	1 (189)	326	129	128	2661*	1857*	113	710	400	223	574	628	2700*	148	118	584	271
	2 (237)	367	164	306	5326*	3710*	215	1194	650	260	1003	1306	5788*	380	285	1393	679
LRM 31	1(176)	87,7	46,7	30,8	36,9	384	67,8	-	588	178,7	607	1532	131	898	228	1334	1008
	2(45)	90,4	46,7	30,7	33,4	352	67,1	-	517	171	561	1843	136	767	224	1299	972

* wyniki odbiegające zostały wykreślone („XX,XX”).

9.3 ZGODNOŚĆ WYNIKÓW UZYSKANYCH W TRAKCIE BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH Z OBLICZONĄ WARTOŚCIĄ ODNIESIENIA

9.3.1 SPRAWDZENIE ZGODNOŚĆ WARTOŚCI ŚREDNICH OBLICZONYCH NA PODSTAWIE WYNIKÓW UZYSKANYCH W TRAKCIE BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH Z WARTOŚCIĄ OCZEKIWANĄ Z UWZGLĘDNIENIEM ZŁOŻONEJ NIEPEWNOŚCI WYNIKU OZNACZENIA

Obliczenia przeprowadzono w oparciu o sprawdzenie poniższych zależności:

jeżeli

$$|x_i - x_{odn}| < 2\sqrt{u(x_i)^2 + u(x_{odn})^2} \quad (1) - \text{wynik uzyskany jest zgodny z wartością odniesienia;}$$

$$|x_i - x_{odn}| \geq 2\sqrt{u(x_i)^2 + u(x_{odn})^2} \quad (2) - \text{wynik uznawany jest za niezgodny z wartością odniesienia;}$$

gdzie:

x_i - wartość wyniku oznaczenia;

x_{odn} - wartość odniesienia;

$u(x_i)$ - niepewność wyniku oznaczenia;

$u(x_{odn})$ - niepewność wartości odniesienia.

W Tabeli 32-34 zestawiono wyniki porównania uzyskanych wartości średnich z wartościami odniesienia w oparciu o powyższe założenia.

Tabela 32. Wyniki porównania uzyskanych średnich wartości obliczonych na podstawie wyników oznaczeń (uzyskanych w trakcie badań międzylaboratoryjnych) zawartości OWO (TOC) w próbkach **LRM gleba 1** z wartościami odniesienia.

Kod laboratorium	próbka	TOC
LRM 03	1 (70)	+
	2 (110)	+
LRM 06	1 (111)	-
	2 (378)	+
LRM 10	1 (167)	-
LRM 11	1 (128)	-
	2 (260)	-
	1 (128)	+
	2 (260)	+
LRM 13	1 (182)	+
	2 (75)	+
LRM 16	1 (356)	-
	2 (204)	-
LRM 23	1 (174)	-
	2 (286)	-
LRM 31	1(180)	-
	2(198)	+
	3(28)	-
	4(92)	+
	5(310)	-

gdzie: „+”- wynik zgodny z wartością odniesienia;

„-”- wynik niezgodny z wartością odniesienia.

Tabela 33. Wyniki porównania uzyskanych średnich wartości obliczonych na podstawie wyników oznaczeń (uzyskanych w trakcie badań międzylaboratoryjnych) zawartości metali w próbkach **LRM gleba 1** z wartościami odniesienia.

Kod laboratorium	próbka	Metale															
		Hg	Cu	As	Ba	Cd	Co	Ni	Cr	Pb	V	Zn	Mo	Mn	Mg	Ca	Fe
LRM 02	1 (141)	N	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	N	N	N	N	N
LRM 02	2 (368)	N	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	N	N	N	N	N
LRM 05	1 (389)	+	+	N	N	+	N	-	-	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 05	2 (379)	+	+	N	N	+	N	-	-	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 07	1 (361)	N	+	N	N	-	+	+	+	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 07	2 (069)	N	+	N	N	-	+	+	+	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 09	1 (262)	-	-	N	N	-	N	+	N	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 09	2 (337)	-	+	N	N	-	N	-	N	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 09	1 (262)	N	N	N	N	N	N	-	N	N	N	N	N	N	N	N	N
LRM 09	2 (337)	N	N	N	N	N	N	-	N	N	N	N	N	N	N	N	N
LRM 10	1 (167)	+	+	-	+	-	-	+	+	+	+	-	+	-	N	N	N
LRM 10	1 (167)	N	+	N	N	-	-	+	N	+	N	-	+	N	N	N	N
LRM 11	1 (128)	+	+	+	-	-	-	-	-	-	+	-	N	-	-	-	N
LRM 11	2 (260)	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+	-	N	-	-	-	N
LRM 12	1 (346)	N	+	N	N	+	N	+	+	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 12	2 (353)	N	+	N	N	+	N	+	+	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 13	1 (182)	+	+	-	N	+	N	+	+	+	+	+	N	N	+	+	N
LRM 13	2 (75)	+	+	-	N	+	N	+	+	+	+	+	N	N	+	+	N
LRM 14	1 (366)	+	+	N	N	+	N	+	-	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 14	2 (155)	+	+	N	N	+	N	+	-	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 15	1 (292)	+	+	N	N	+	N	+	+	-	N	+	N	N	N	N	N
LRM 15	2 (355)	+	+	N	N	-	N	+	+	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 16	1 (356)	+	+	N	N	+	N	+	+	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 16	2 (204)	+	+	N	N	+	N	+	+	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 17	1 (160)	N	+	-	N	+	N	+	+	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 17	2 (264)	N	+	-	N	+	N	+	+	+	N	+	N	N	N	N	N
LRM 18	1 (371)	+	+	N	N	+	N	N	-	+	N	+	N	+	N	N	N
LRM 18	2 (202)	+	+	N	N	+	N	N	-	+	N	+	N	+	N	N	N
LRM 20	1 (349)	+	-	+	+	-	-	+	-	+	-	+	-	-	-	-	+
LRM 20	2 (206)	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	-	-	-	+
LRM 21	1 (209)	N	+	N	N	-	+	+	+	+	N	+	N	+	+	N	-
LRM 21	2 (358)	N	+	N	N	-	+	+	-	-	N	+	N	+	+	N	-
LRM 22	1 (238)	N	-	N	N	-	-	+	-	+	-	-	+	-	N	N	-
LRM 22	2 (329)	N	-	N	N	-	-	+	-	+	-	-	+	-	N	N	-
LRM 23	1 (174)	N	+	-	-	+	-	-	-	-	N	+	N	+	-	-	+
LRM 23	2 (286)	N	+	-	-	+	-	-	-	+	N	+	N	+	-	+	+
LRM 23	1 (174)	N	+	N	N	-	-	+	-	-	N	+	N	-	N	N	+
LRM 23	1 (174)	N	+	N	N	+	-	+	+	+	N	+	N	+	N	N	N
LRM 23	2 (286)	N	+	N	N	N	-	+	+	+	N	+	N	+	N	N	N
LRM 24	1 (211)	-	+	N	N	+	-	+	-	+	N	+	-	N	N	N	N
LRM 24	2 (319)	+	+	N	N	+	-	+	-	+	N	+	-	N	N	N	N
LRM 25	1 (326)	+	-	N	N	-	-	-	-	-	N	+	N	-	N	N	-
LRM 25	2 (191)	+	-	N	N	-	-	-	-	-	N	-	N	-	N	N	-
LRM 26	1 (302)	+	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
LRM 26	2 (212)	+	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
LRM 29	1 (062)	N	N	N	N	N	-	N	-	-	+	N	-	+	N	N	N
LRM 29	2 (323)	N	N	N	N	N	-	N	-	-	+	N	-	+	N	N	N
LRM 30	1 (189)	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
LRM 30	2 (237)	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
LRM 31	1(28)	+	-	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	-	+	N	+
LRM 31	2(310)	+	-	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	-	+	N	+
LRM 31	3(198)	-	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
LRM 31	4(277)	+	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
LRM 31	5(122)	+	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
LRM 31	6(92)	+	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
LRM 31	7(244)	+	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

gdzie: „+”- wynik zgodny z wartością odniesienia;

„-”- wynik niezgodny z wartością odniesienia; N - brak wyniku.

Tabela 34. Wyniki porównania uzyskanych średnich wartości obliczonych na podstawie wyników oznaczeń (uzyskanych w trakcie badań międzylaboratoryjnych) zawartości analitów z grupy WWA w próbkach **LRM gleba 1** z wartościami odniesienia.

Kod laboratorium	próbka	Naftalen	Acenaftylen	Acenaften	Fluoren	Fenantren	Antracen	Fluoranten	Piren	Benzo-a-antracen	Chryzen	Benzo-b-fluoranten	Benzo-k-fluoranten	Benzo-a-piren	Dibenzo-a,h-antracen	Benzo-g,h,i-perylen	Indeno-1,2,3,cd-piren
LRM 03	1 (70)	N	N	+	+	-	-	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+
LRM 03	2 (110)	N	N	-	-	-	+	+	-	+	-	+	+	+	+	+	+
LRM 10	1 (176)	N	N	N	N	+	+	+	+	+	-	-	-	-	+	-	-
LRM 11	1 (128)	N	N	N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
LRM 11	2 (260)	N	N	N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-
LRM 12	1 (346)	+	-	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-
LRM 12	2 (353)	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
LRM 12	1 (346)	+	-	-	+	-	-	-	+	+	+	-	-	+	+	+	+
LRM 12	2 (353)	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
LRM 13	1 (182)	N	N	N	N	-	N	-	N	+	-	+	+	+	N	+	N
LRM 13	2 (75)	N	N	N	N	+	N	-	N	+	-	+	+	+	N	+	N
LRM 16	1 (356)	N	N	N	N	N	N	N	N	+	+	-	-	+	+	-	+
LRM 16	2 (204)	N	N	N	N	N	N	N	N	+	+	-	-	+	+	-	+
LRM 17	1 (160)	N	N	N	N	N	N	N	N	N	+	+	+	+	+	+	+
LRM 17	2 (264)	N	N	N	N	N	N	N	N	N	+	+	+	+	+	+	+
LRM 18	1 (371)	N	N	N	N	N	N	N	N	N	-	N	-	-	-	N	-
LRM 18	2 (202)	N	N	N	N	N	N	N	N	N	-	N	-	-	-	N	-
LRM 23	1 (174)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
LRM 23	2 (286)	-	-	-	N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LRM 25	1 (326)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
LRM 25	2 (191)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-
LRM 30	1 (189)	+	-	+	+	+	+	+	+	-	+	-	-	-	+	+	-
LRM 30	2 (237)	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+	+
LRM 31	1(176)	+	-	-	-	+	+	N	+	-	+	-	-	-	+	-	-
LRM 31	2(45)	+	-	-	-	+	+	N	+	-	-	-	-	-	+	-	-

gdzie: „+”- wynik zgodny z wartością odniesienia;
 „-”- wynik niezgodny z wartością odniesienia.
 N - brak wyniku.

9.3.2 WYKORZYSTANIE „TESTU Z” DO WYELIMINOWANIA WYNIKÓW NIEZGODNYCH Z WARTOŚCIĄ ODNIESIENIA

Kolejnym etapem statystycznej obróbki wyników nadesłanych przez laboratoria uczestniczące w badaniach międzylaboratoryjnych było zastosowanie „Testu Z”.

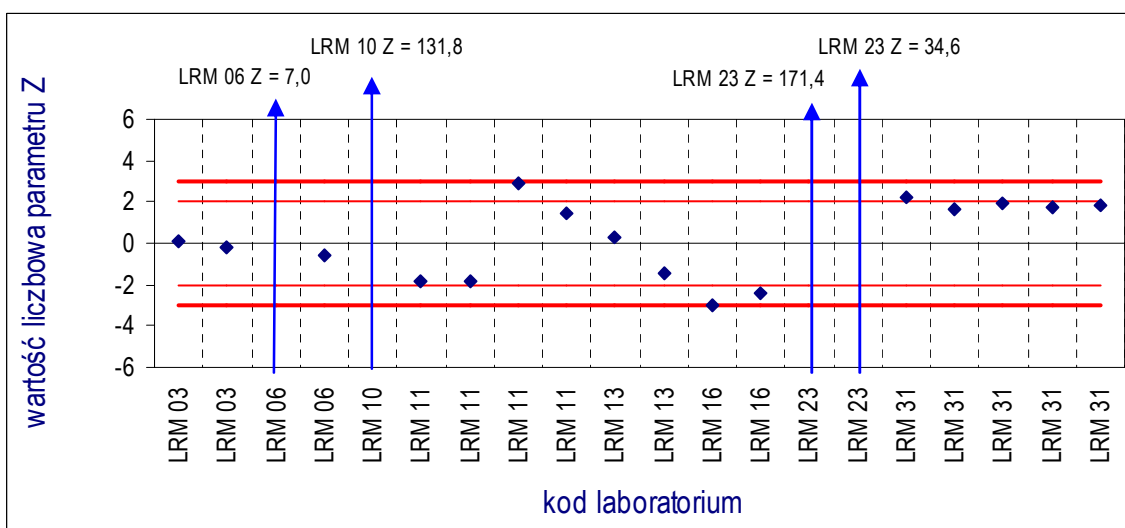
Wartość parametru Z obliczono korzystając z:

$$Z = \frac{|x_i - x_{odn}|}{U_{gr}} \quad (3)$$

gdzie:

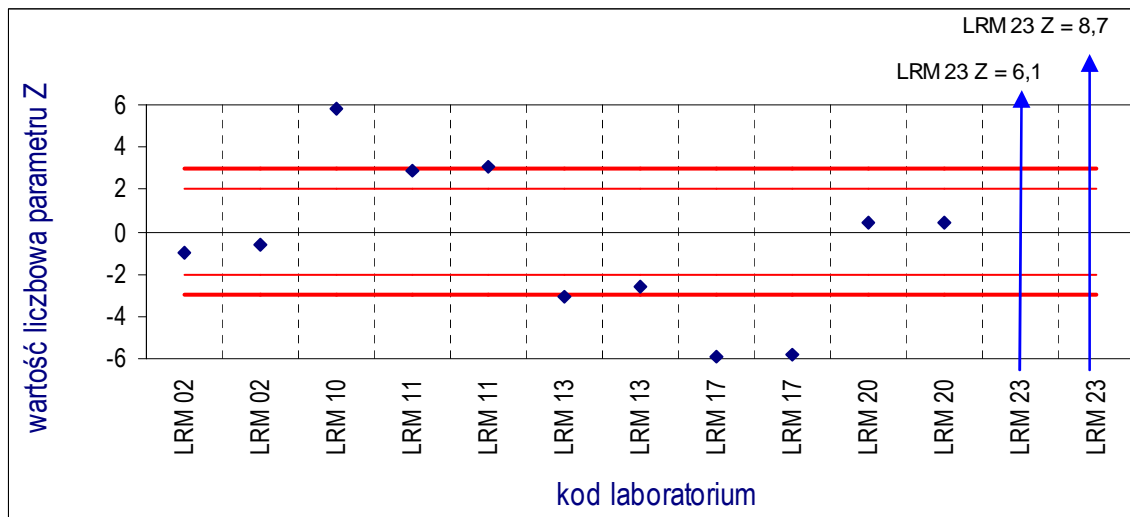
U_{gr} - złożona niepewność będąca składową niepewności wartości odniesienia i niepewności związanej z dopuszczalnym odchyleniem wartości średniej od wartości odniesienia;

Wyniki przeprowadzonych obliczeń były podstawą do przygotowania wykresów opisujących zależności: $|Z| \leq 2$ – wynik uznaje się zgodny z wartością odniesienia, $2 < |Z| < 3$ – wynik wątpliwy, $|Z| \geq 3$ – wynik uznaje się za niezgodny z wartością odniesienia, które zostały przedstawione na Rysunkach 45-78.



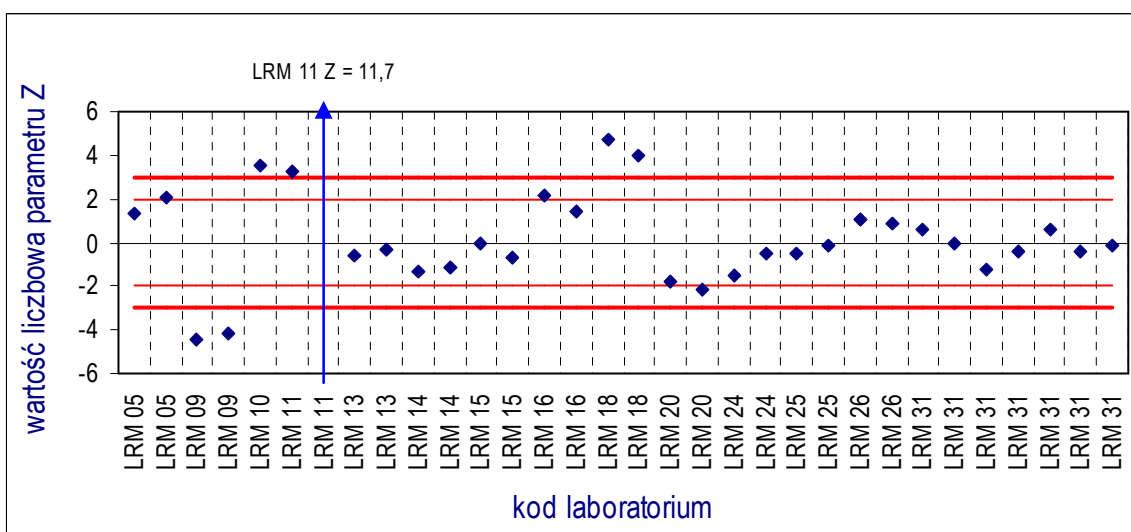
Rysunek 45. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości OWO (TOC) w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.

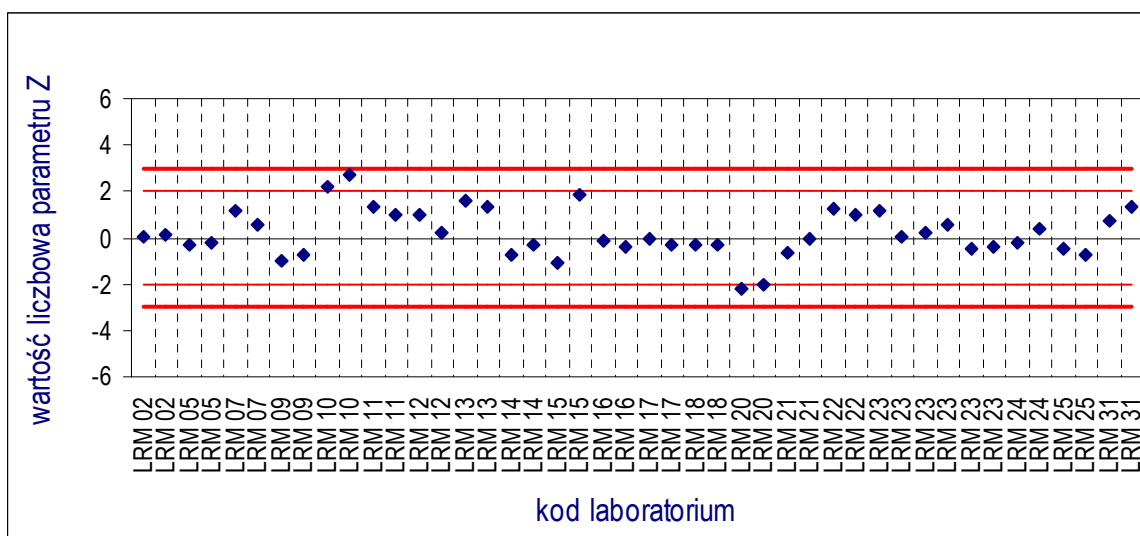


Rysunek 46. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości As w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

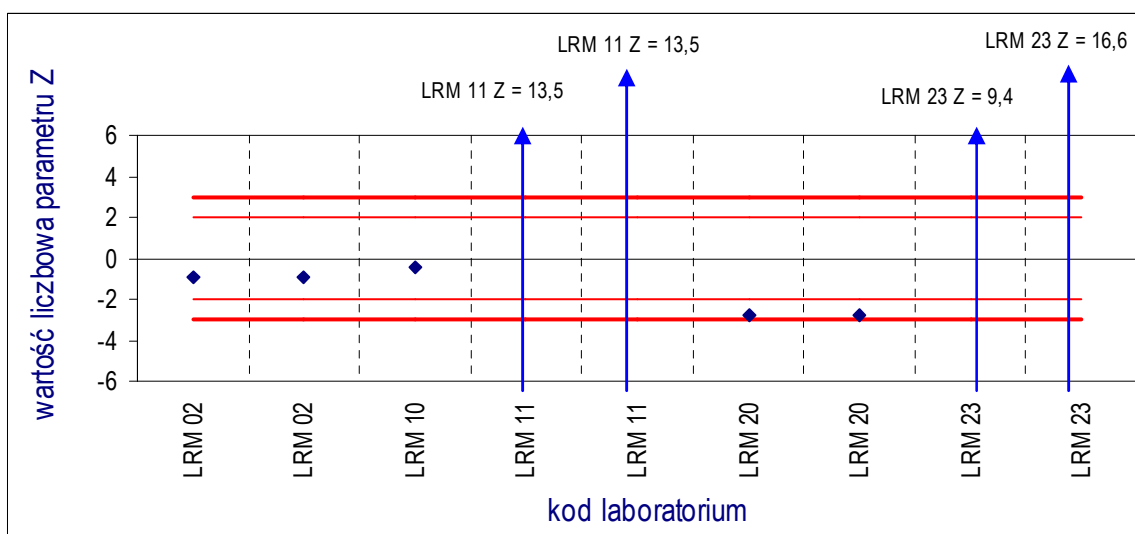
cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



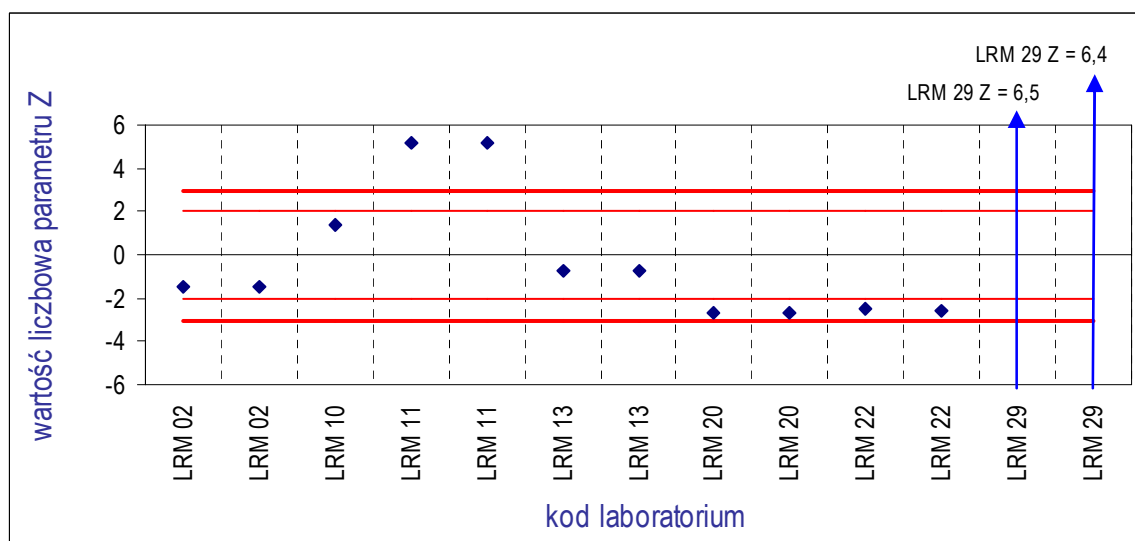
Rysunek 47. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Hg w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



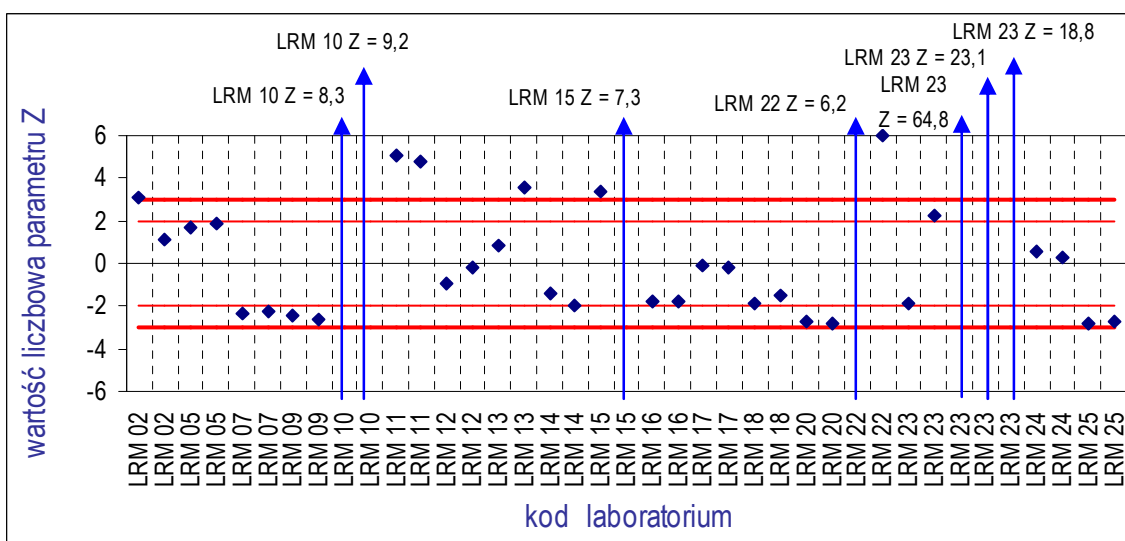
Rysunek 48. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Cu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



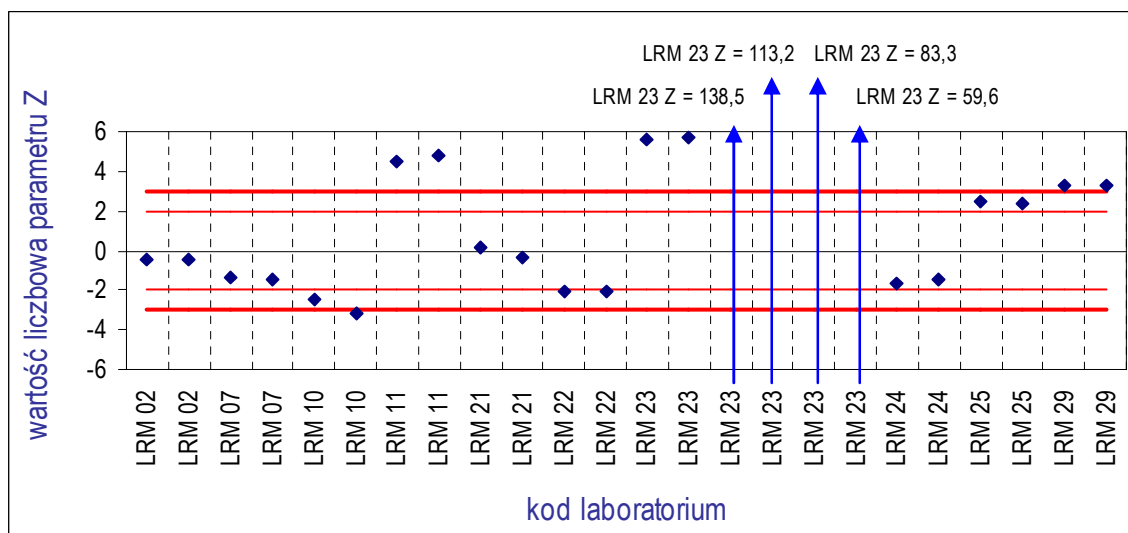
Rysunek 49. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Ba w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



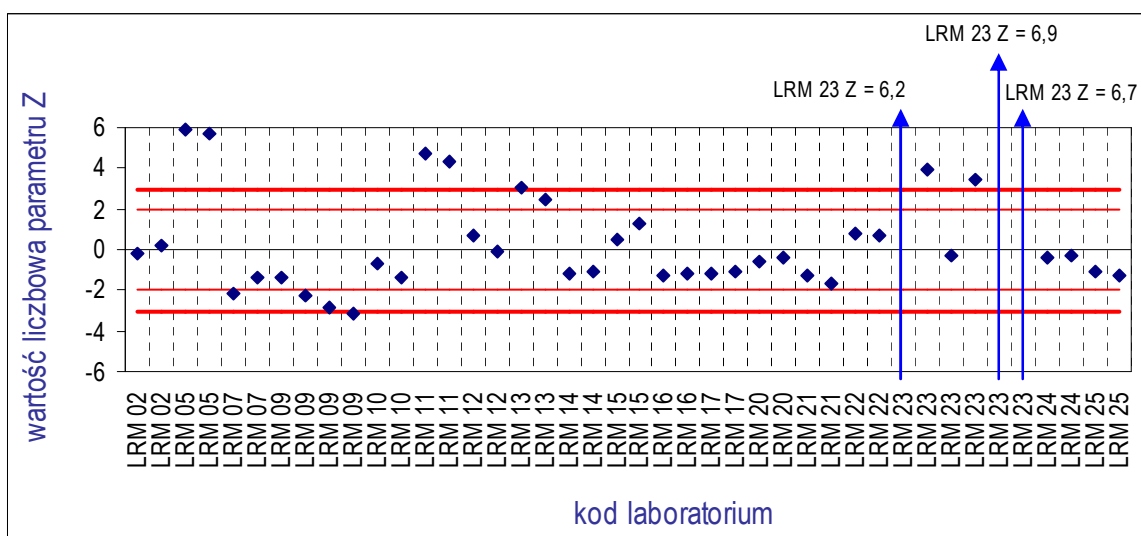
Rysunek 50. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości V w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



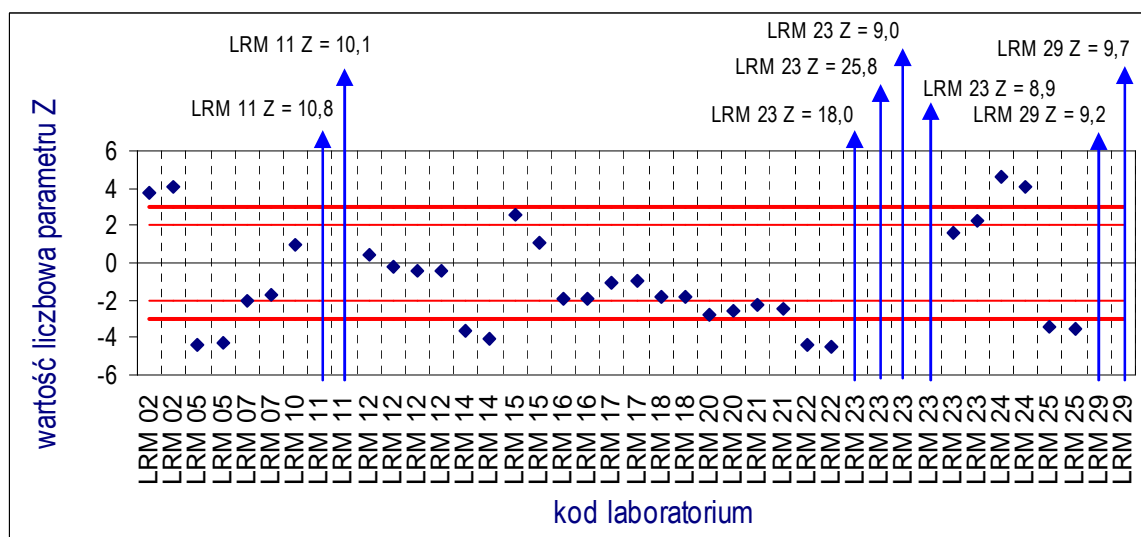
Rysunek 51. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Cd w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



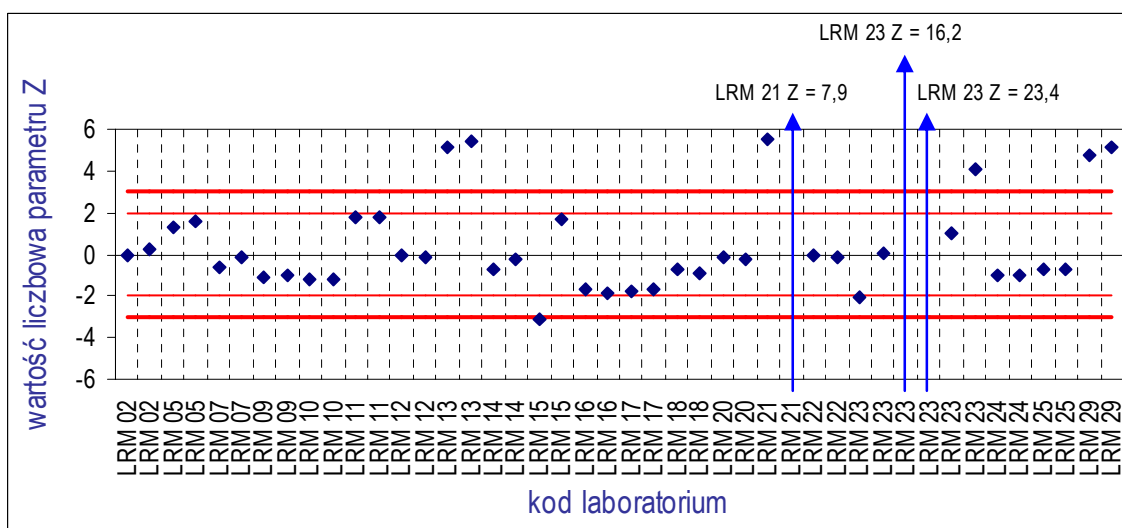
Rysunek 52. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Co w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



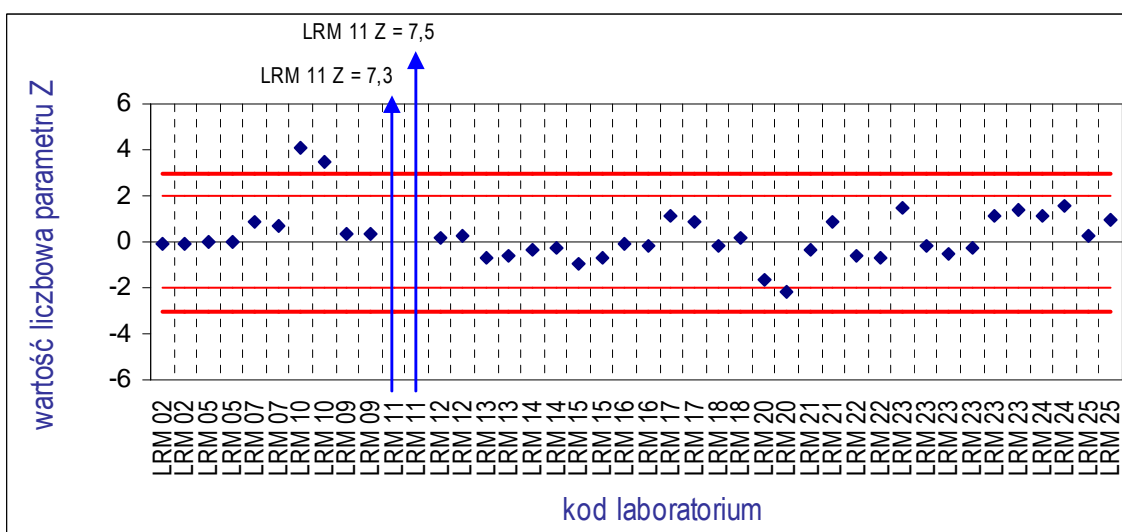
Rysunek 53. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Ni w próbkę laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



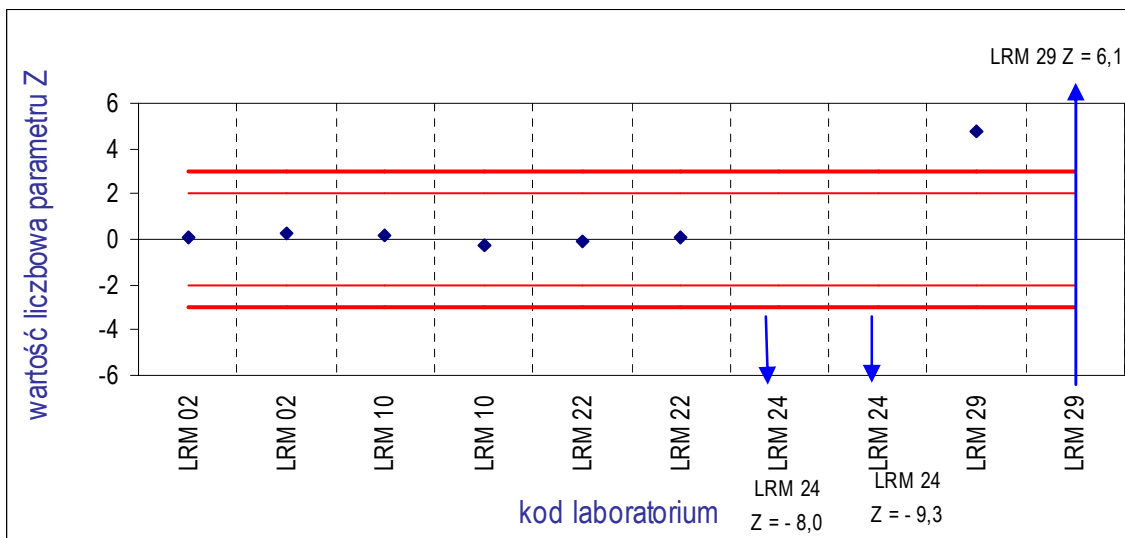
Rysunek 54. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Cr w próbkę laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



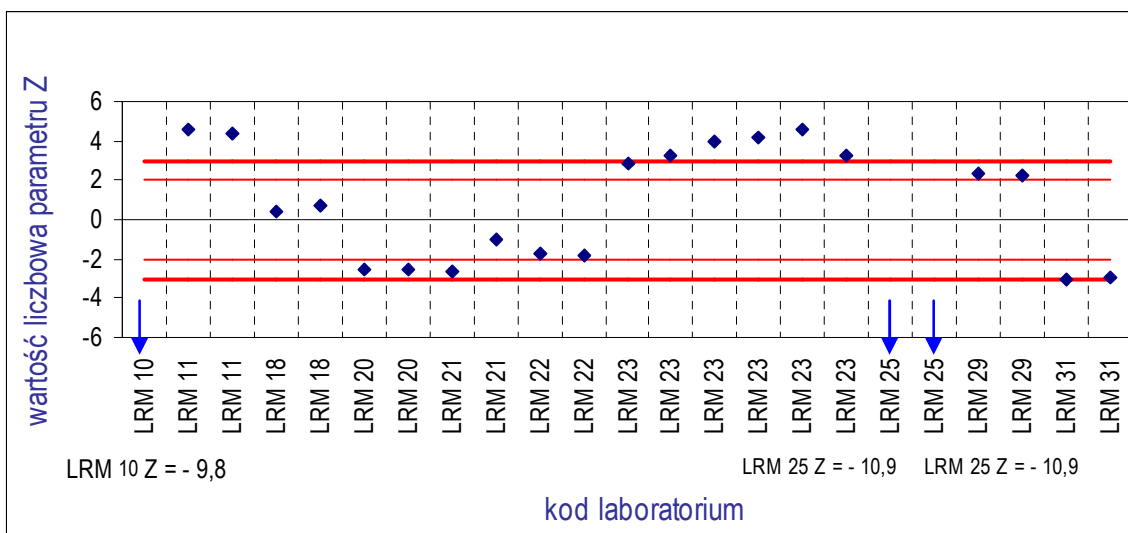
Rysunek 55. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Pb w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



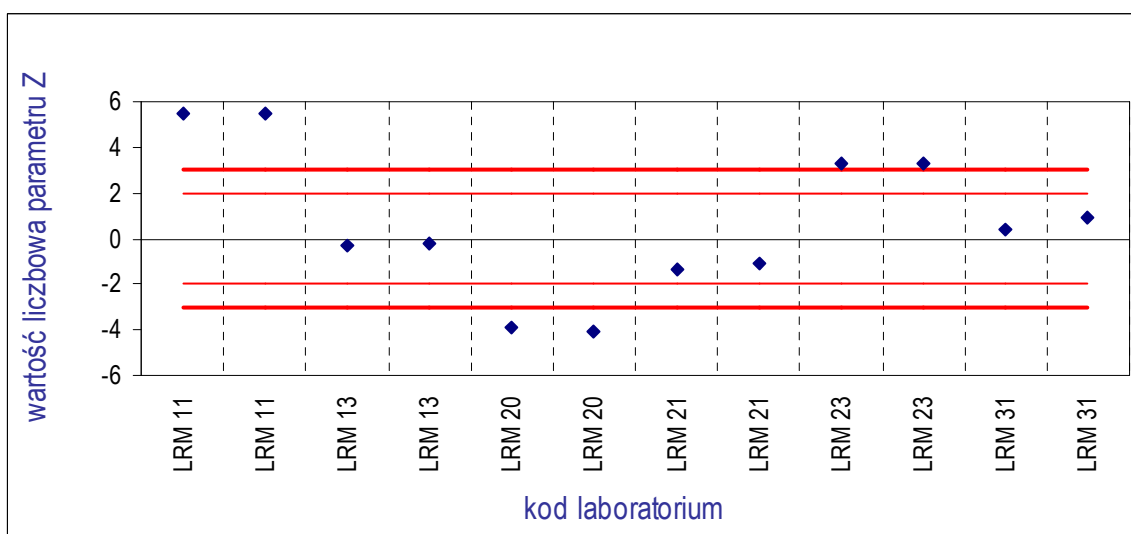
Rysunek 56. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Zn w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



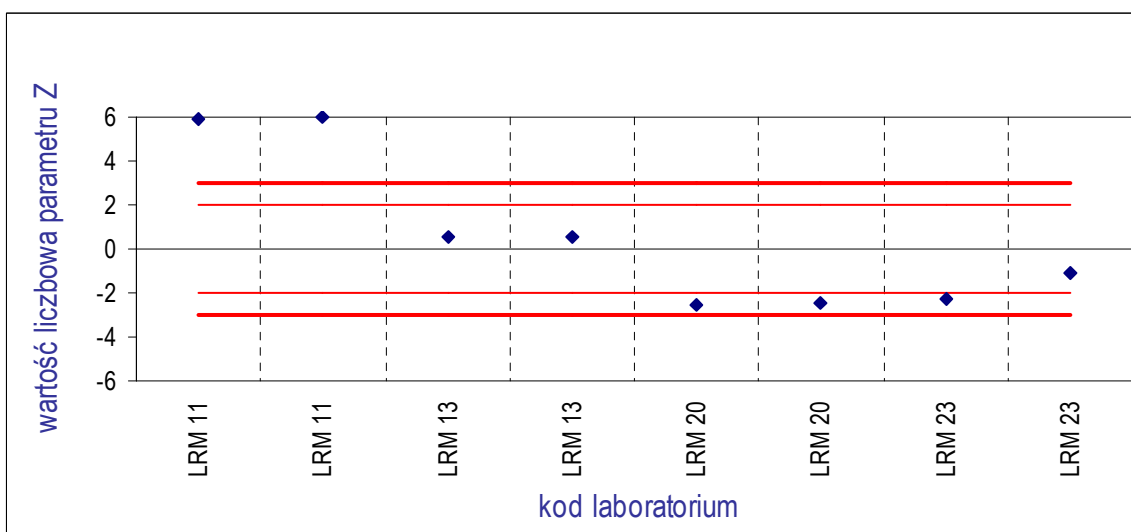
Rysunek 57. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Mo w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.
 cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
 grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



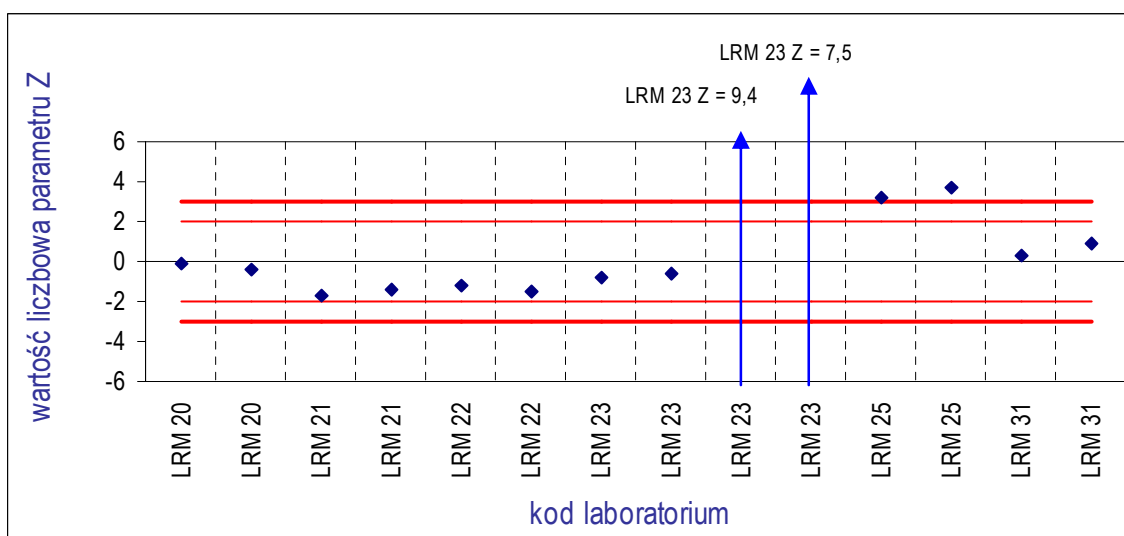
Rysunek 58. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Mn w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.
 cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
 grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



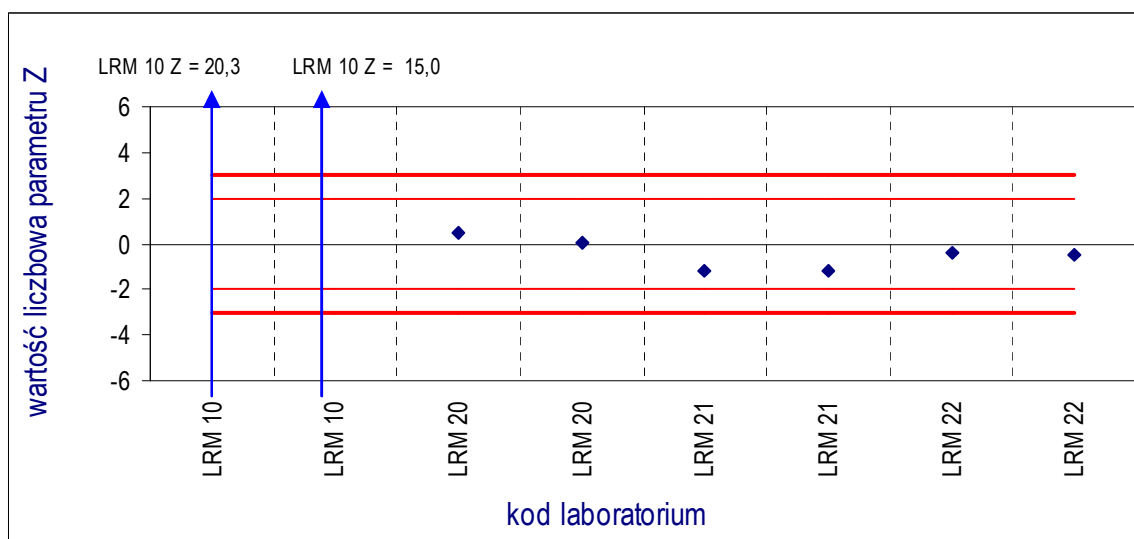
Rysunek 59. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Mg w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



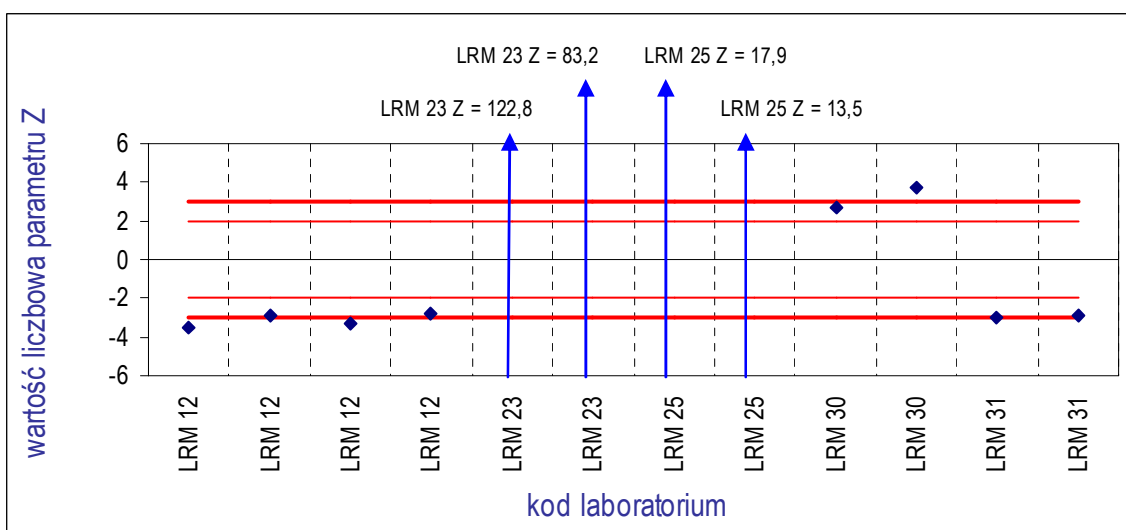
Rysunek 60. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Ca w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



Rysunek 61. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Fe w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.

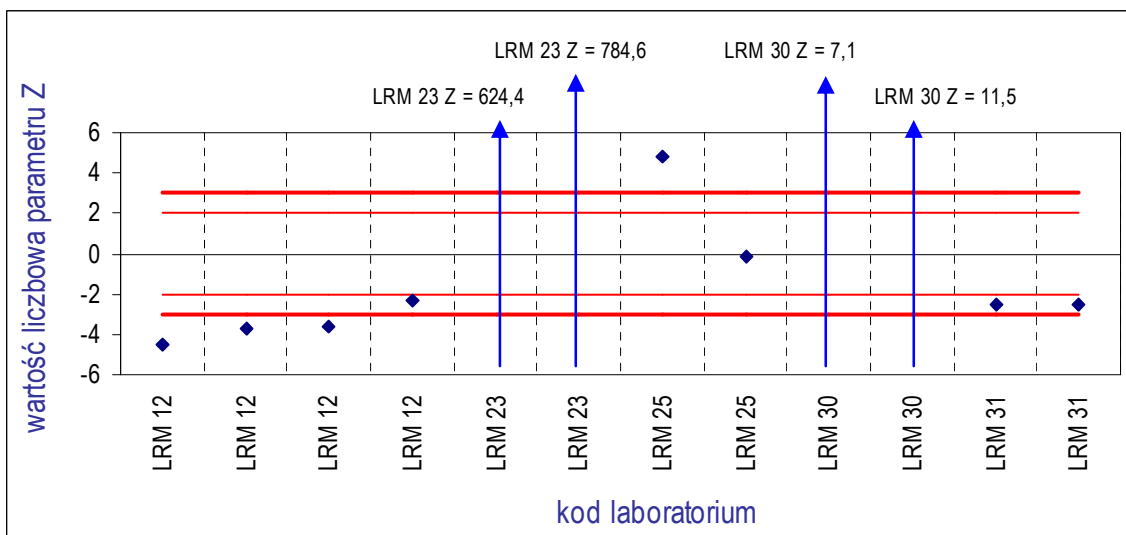


Rysunek 62. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości Sn w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**. cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%); grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



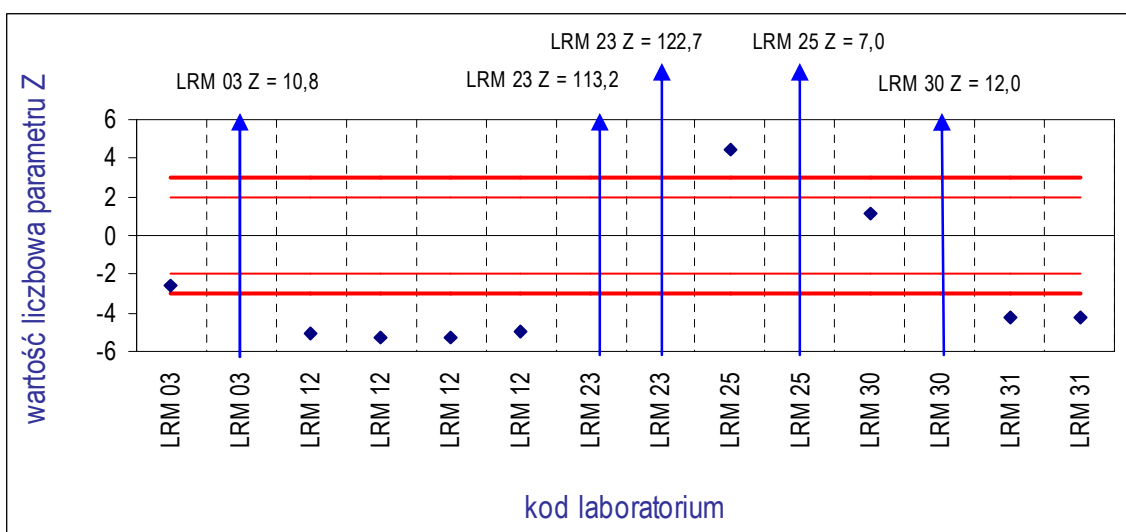
Rysunek 63. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości naftalenu w próbkach laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



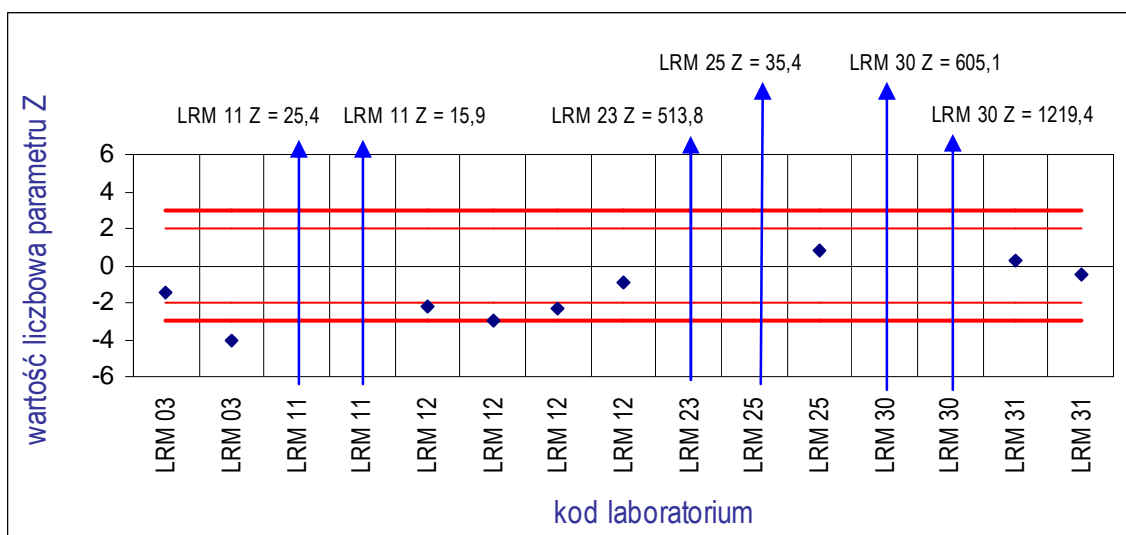
Rysunek 64. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości acenaftyenu w próbkach laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



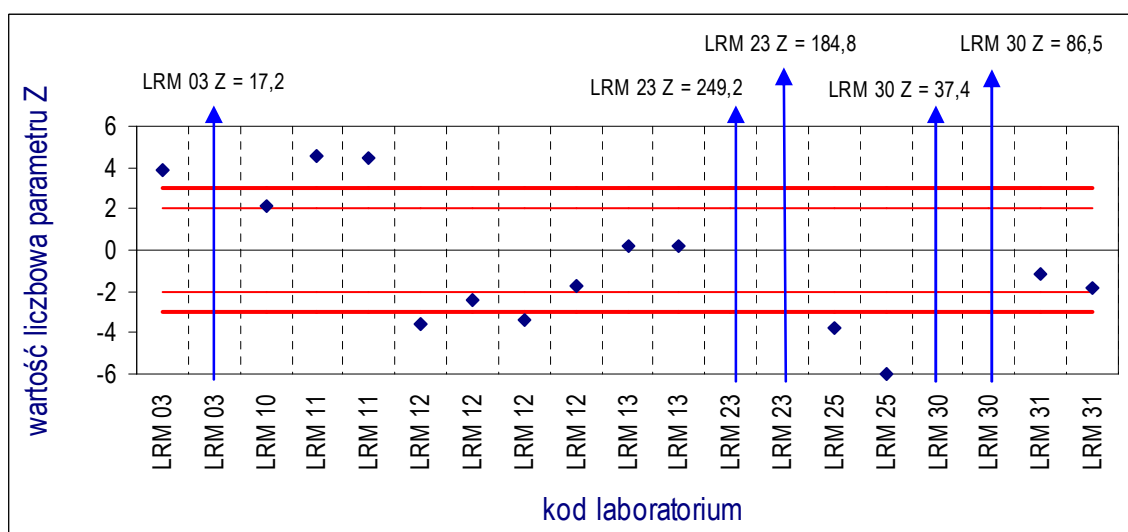
Rysunek 65. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości acenaftenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



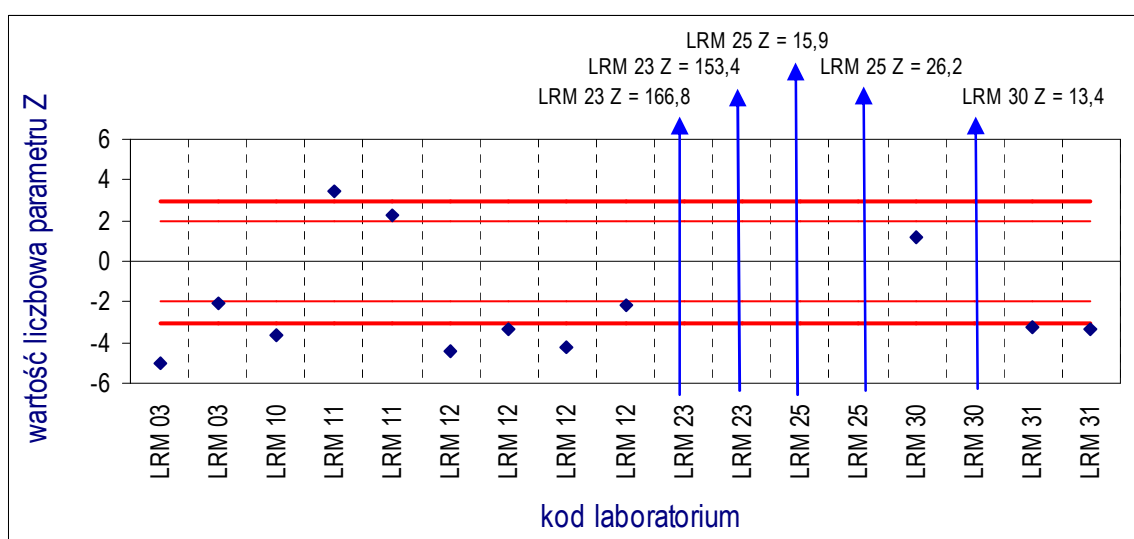
Rysunek 66. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości fluorenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



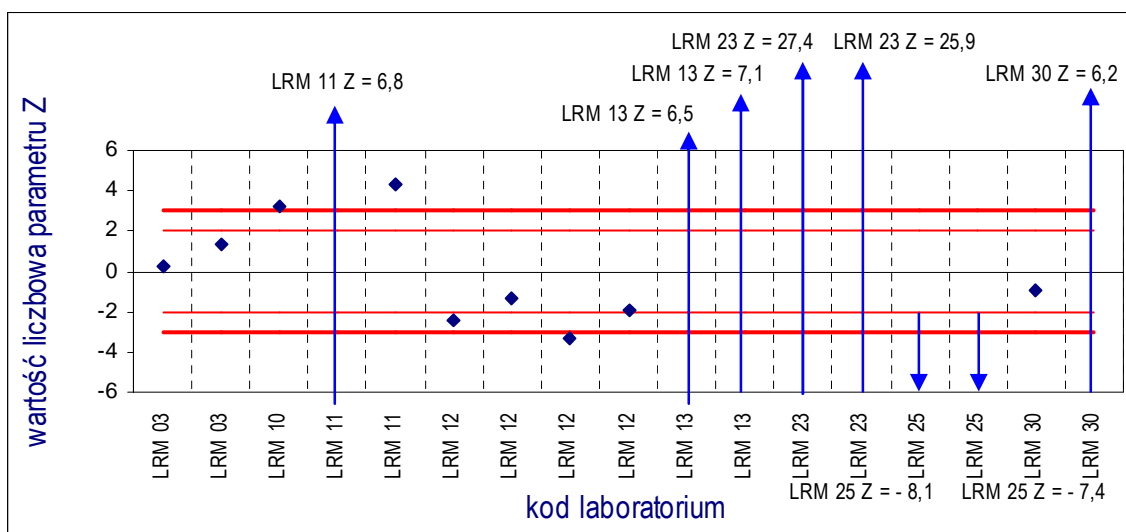
Rysunek 67. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości fenantrenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

ciężkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
 grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



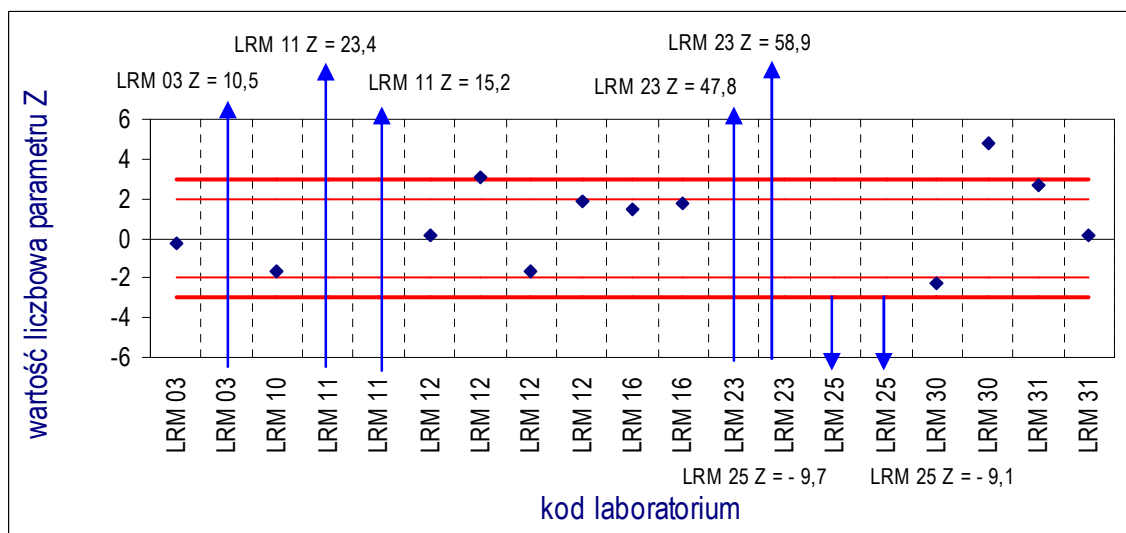
Rysunek 68. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości antracenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

ciężkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
 grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



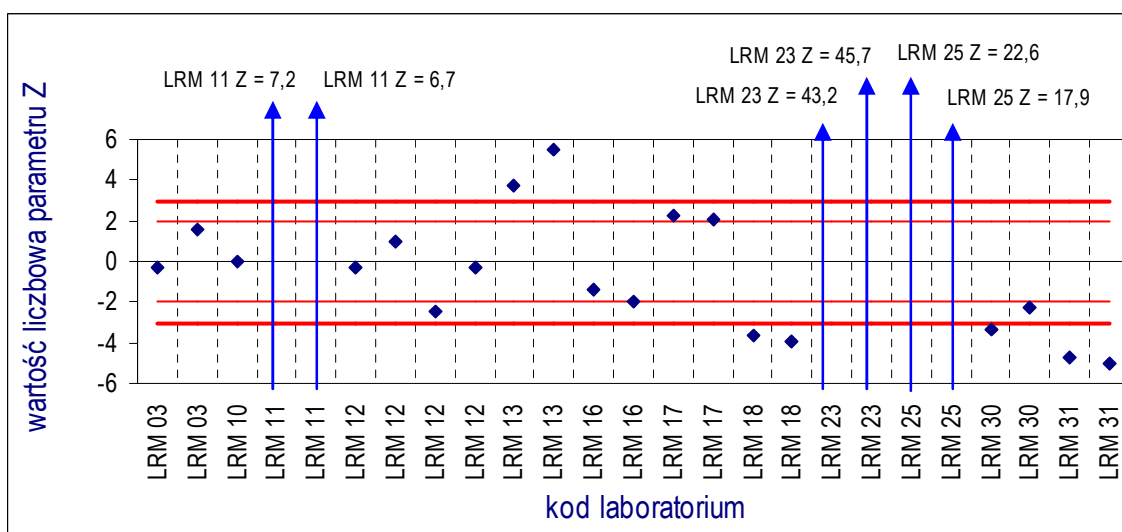
Rysunek 69. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości fluorantenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



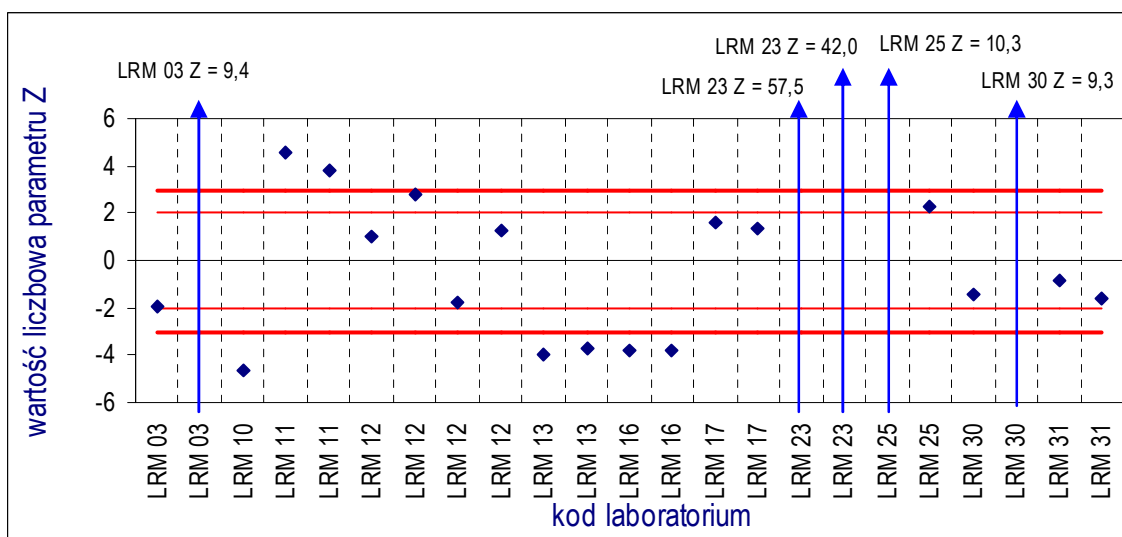
Rysunek 70. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości pirenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



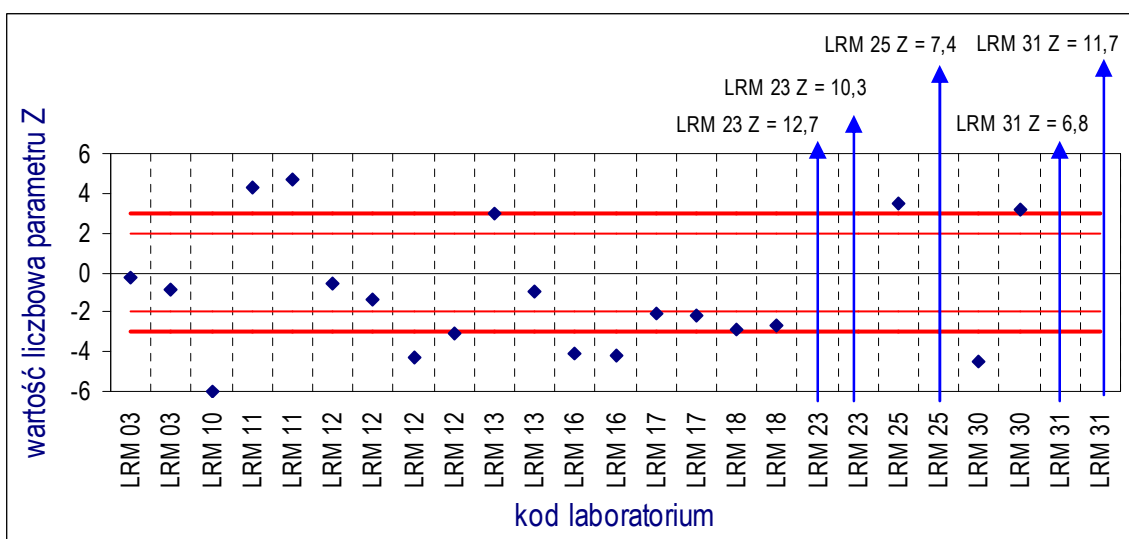
Rysunek 71. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości benzo[a]antracenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cińkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



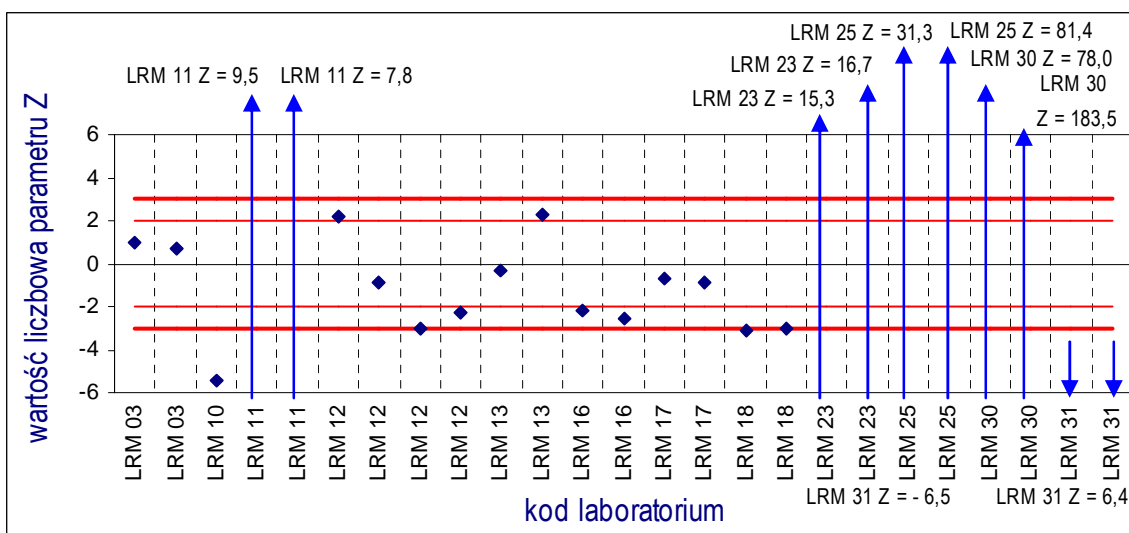
Rysunek 72. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości chryzenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cińkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



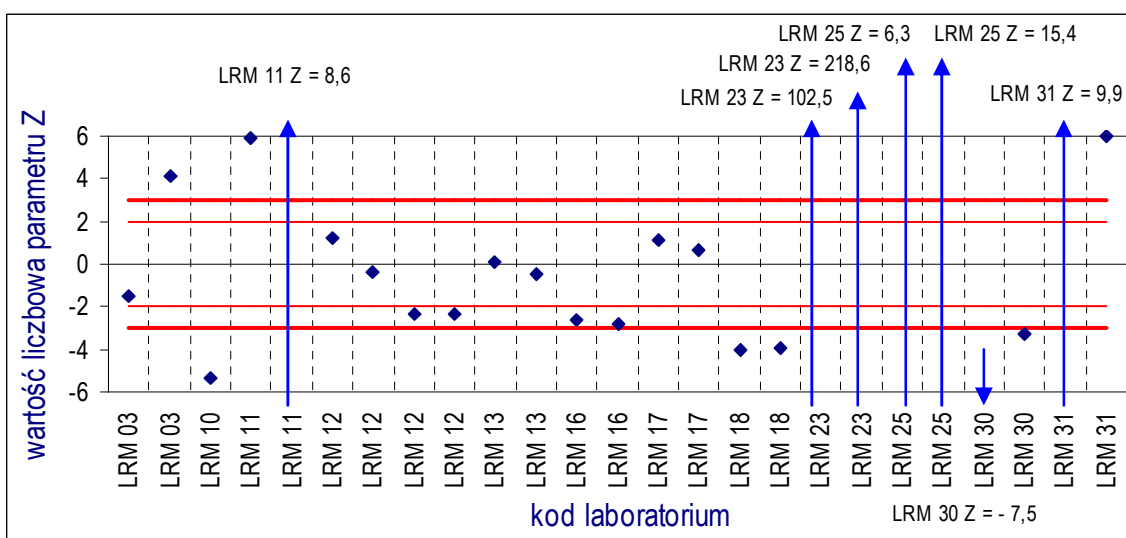
Rysunek 73. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości benzo[b]fluorantenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



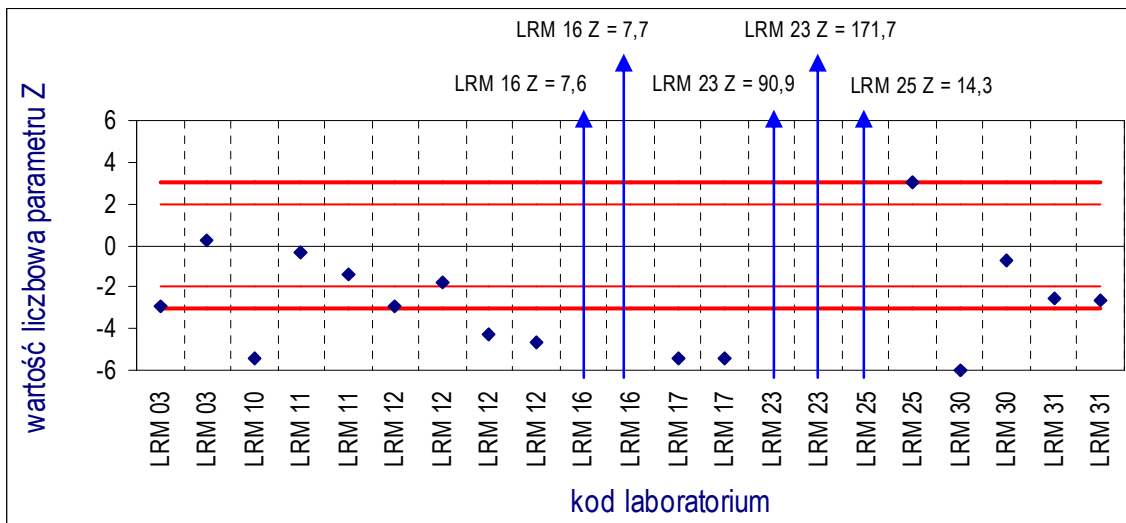
Rysunek 74. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości benzo[k]fluorantenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



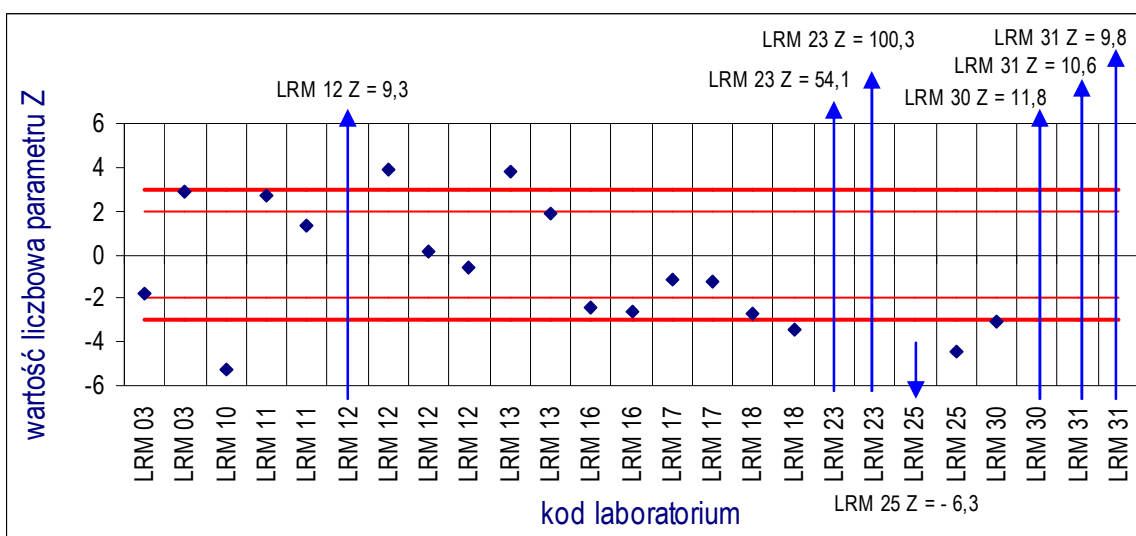
Rysunek 75. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości benzo[a]pirenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
 grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



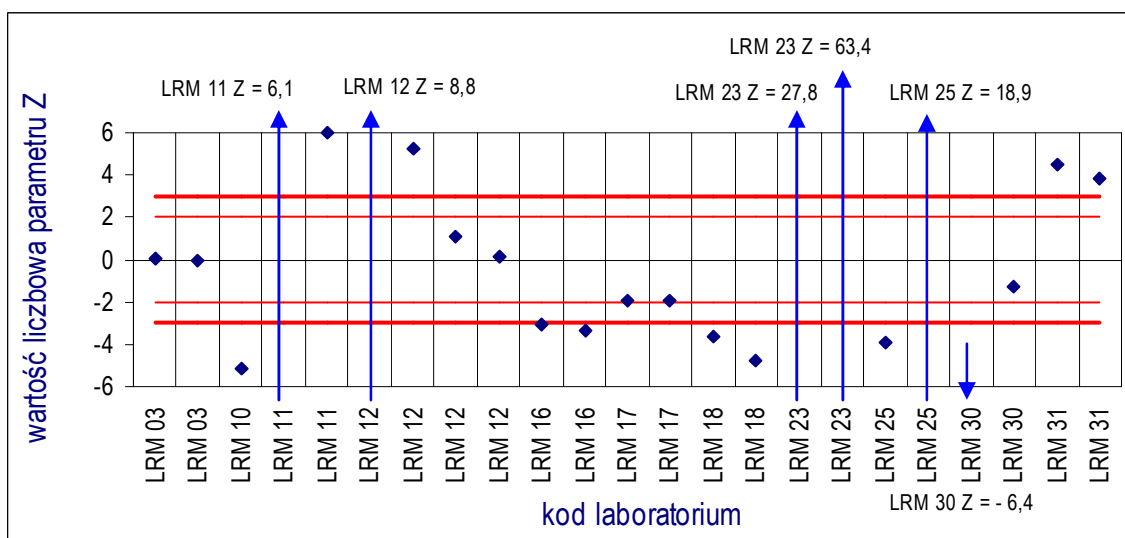
Rysunek 76. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości dibenzo[a,h]antracenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia **LRM gleba 1**.

cienkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
 grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



Rysunek 77. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości benzo[g,h,i]perylenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia LRM gleba 1.

cińkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.



Rysunek 78. Wartości liczbowe parametru Z obliczone dla poszczególnych wyników oznaczenia zawartości indeno[1,2,3,c,d]pirenu w próbce laboratoryjnego materiału odniesienia LRM gleba 1.

cińkie czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 2$ (dla poziomu prawdopodobieństwa 95%);
grube czerwone linie ciągłe – zakres wartości parametru $Z \pm 3$.

10. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Bardzo ważnym problemem, który może być przyczyną wielu nieporozumień, a nawet i konfliktów jest to, że laboratoria analityczne, badając ten sam surowiec, otrzymują różne wyniki, co gorsza, często nawet nie wiedząc o tym. W nauce taka sytuacja jest niedopuszczalna i może być jedną z przyczyn dezawuowania profesjonalizmu środowisk naukowych. Dlatego największym wyzwaniem jest wytworzenie nowych materiałów odniesienia, które są niezbędne dla zapewnienia kontroli jakości wyników analitycznych, tym bardziej, że jest ogromne zapotrzebowanie na tego rodzaju materiały, a ich wytworzenie jest praco- i czasochłonne.

W Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej wytworzono taki materiał (laboratoryjny materiał odniesienia - „Gleba zanieczyszczona przez metale i trwałe związki organiczne” – **LRM gleba 1**”), spełniający powyższe wymogi, który został wykorzystany w laboratoriach analitycznych, instytutach oraz firmach (województwa pomorskiego jak i w całym kraju) zajmujących się badaniem gleby na zawartość:

- trwałych związków organicznych (analizy z grupy WWA i PCB, które m. in. należą do grupy trwałych zanieczyszczeń organicznych i wykazują właściwości rakotwórcze);
- metali (Hg, Cu, Mg, Fe itp.);
- ogólnego węgla organicznego;
- wody.

Ostatecznym celem badań jest osiągnięcie takiego stanu, w którym różne laboratoria, otrzymawszy do badań ten sam surowiec, uzyskają zawsze ten sam wynik. Niestety, dziś bywa z tym różnie. Aby to osiągnąć, zgromadzono dostatecznie dużą liczbę wyników analitycznych od laboratoriów uczestniczących w zaplanowanych przeze mnie badaniach. Utworzona w ten sposób baza danych, uzupełniona o nasze własne oznaczenia, stanowiła podstawę do wyznaczenia wartości odniesienia dla nowego laboratoryjnego materiału odniesienia (**LRM gleba 1**).

Przygotowanie raportu z badań międzylaboratoryjnych było nie tylko jednym z niezbędnych etapów produkcji materiałów odniesienia. Raport ten posłużył również do sprawdzenia, czy laboratoria wykonały badania w sposób rzetelny oraz czy nadesłały wiarygodne wyniki (tzw. badania biegłości laboratoriów).

Wnioski z przeprowadzonych badań międzylaboratoryjnych są następujące:

► Na uwagę zasługuje fakt, iż wśród nadesłanych wyników oznaczeń:

- **metali:** tylko 24 z 390 wyników uznano za odbiegające (*ang. Outlier results*);
- **OWO (TOC):** tylko 4 z 22 wyników uznano za odbiegające (*ang. Outlier results*);

- **WWA:** tylko 46 z 305 wyników uznano za odbiegające (*ang. Outlier results*);
- **PCB:** żaden wynik nie został uznany za odbiegający (wśród 32 nadesłanych wyników).

► Analiza wyników z zastosowaniem testu Z:

- **metale:** ponad połowa (58%) nadesłanych wyników jest zgodna z wartością odniesienia ($|Z| \leq 2$), z kolei 29 % wyników różni się w sposób statystycznie istotny od wartości odniesienia;
- **OWO (TOC):** 68% nadesłanych wyników jest zgodna z wartością odniesienia ($|Z| \leq 2$), z kolei 26 % wyników różni się w sposób statystycznie istotny od wartości odniesienia;
- **WWA:** 29% nadesłanych wyników jest zgodna z wartością odniesienia ($|Z| \leq 2$), z kolei 56% wyników różni się w sposób statystycznie istotny od wartości odniesienia;
- **PCB:** 31% nadesłanych wyników jest zgodna z wartością odniesienia ($|Z| \leq 2$), z kolei 59% wyników różni się w sposób statystycznie istotny od wartości odniesienia.

► Należy stwierdzić, iż ogólne wyniki badań międzylaboratoryjnych są zadowalające. Wśród uczestniczących w badaniach laboratorium nie było takiego, którego wszystkie wyniki oznaczeń różniłyby się od wartości odniesienia.

► Ponadto na podstawie nadesłanych wyników oznaczeń: wody, OWO (TOC), metali, analitów z grupy WWA, stwierdzono, iż zawartość danego analitu (parametru) jest jednorodna i trwała w całej masie materiału wewnątrz pojemnika zawierającego porcję **LRM gleba 1** oraz pomiędzy tymi opakowaniami.

Na rynku brak jest materiałów odniesienia zawierających tak dużą liczbę analitów, których poziom zawartości jest znany i określony z założoną niepewnością. Dlatego laboratoryjny materiał odniesienia „Gleba zanieczyszczona przez metale i trwałe związki organiczne” – **LRM gleba 1** jest materiałem całkowicie innowacyjnym. Jest to bardzo istotne, szczególnie w dobie wzrostu społecznej wrażliwości na jakość środowiska naturalnego.

IV. STRESZCZENIE

W Katedrze Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej od wielu lat prowadzone są badania nad wytworzeniem nowych materiałów odniesienia. Obecnie badania były ukierunkowane na wyprodukowanie nowego laboratoryjnego materiału odniesienia (LRM) – „Gleba zanieczyszczona przez metale i trwałe związki organiczne” – **LRM gleba 1**.

W pracy przedstawiono etapy produkcji wytwarzanego laboratoryjnego materiału odniesienia:

1. Uzyskanie surowca, którym jest gleba pobrana z okolic Obwodnicy Trójmiejskiej;

2. Przygotowanie odpowiedniej ilości gleby oraz jej rozdozowanie do odpowiednich opakowań;
3. Przeprowadzenie badań jednorodności w jednym opakowaniu oraz pomiędzy opakowaniami w oparciu o wyznaczone następujące parametry:
 - zawartości metali ciężkich (Hg, Fe, Cu, Mn, Mg);
 - zawartość wody;
 - zawartość ogólnego węgla całkowitego;
 - zawartości analitów z grupy WWA.
4. Organizacja badań międzylaboratoryjnych;
5. Rozesłanie opakowań z przyszłym LRM laboratorium wyrażającym chęć uczestnictwa w porównaniu międzylaboratoryjnym;
6. Przygotowanie raportu.

Według naszej oceny istnieją dwa zapotrzebowania na taki materiał. Będzie on oferowany krajowym laboratorium prowadzącym badania naukowe oraz kontrolę różnego typu produktów na poziomie zanieczyszczenia poszczególnych elementów środowiska.

Należy zwrócić uwagę, iż na rynku nadal brak jest laboratoryjnych materiałów odniesienia zawierających szeroką gamę analitów, których poziom zawartości jest znany i określony z założoną niepewnością.

V. ABSTRACT

The Chair of Analytical Chemistry at the Chemical Department of Gdansk University of Technology for many years conducts research on development of new reference materials. Presently the research is directed at producing a new laboratory reference material (LRM) – “Soil polluted with metals and stable organic compounds” – **LRM soil 1**.

This paper presents the production stages of a new laboratory reference material:

1. Acquisition of raw material consisting of soil sampled from the environment of the Tri-city by-pass road;
2. Preparation of an appropriate amount of soil and its portioning into proper containers;
3. Carrying out tests of homogeneity in one container and between containers, basing on the following selected parameters:
 - the content of heavy metals (Hg, Fe, Cu, Mn, Mg);
 - water content;
 - total carbon content;
 - content of analytes from the PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) group;

4. Organization of interlaboratory tests;
5. Sending packages with future LRM to laboratories which expressed the desire to participate in interlaboratory comparisons;
6. Preparation of a report.

In our opinion, there is demand for such material from domestic scientific laboratories and those carrying out inspection of various kinds of products at the pollution level of individual elements of the environment.

It should be pointed out that on the market there is lack of laboratory reference materials containing a wide range of analytes, whose contents are known and defined with an assumed uncertainty.

VI. LITERATURA

- [1] Taverniers I., De Loose M., Bockstaele E., Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance, *Trends Anal. Chem.*, **23**, 535-552 (2004).
- [2] Konieczka P. The Role of and the Place of Method Validation in the Quality Assurance and Quality Control (QA/QC) System, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **37**, 173-190 (2007).
- [3] *Zapewnienie jakości analiz chemicznych*, red. Dobecki M., Instytut Medycyny Pracy im. Prof. J. Nofera, Łódź (2004).
- [4] Hulanicki A., *Współczesna chemia analityczna*, Warszawa, PWN (2001).
- [5] Von Zoonen P., Van't Klooster H.A., Hoogerbrugge R., Gort S.M., Van de Wiel H.J., *Arh. Hig. Rada Toksikol.*, **49**, 355 (1998).
- [6] Von Zoonen P., Hoogerbrugge R., Gort S.M., Van de Wiel H.J., *Trends Anal. Chem.*, **18**, 584 (1999).
- [7] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L., *Chem. Inż. Ekol.*, **4**, S1, 3 (1997).
- [8] Namieśnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L., *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*, Warszawa, WNT (2000).
- [9] Valcárcel M., Rios A., *Trends Anal. Chem.*, **13**, 17 (1994).
- [10] Jorhem L., Promoting analytical quality control of trace-element data to be presented in international journals and reports, *Accred. Qual. Assur.*, **13**, 289–292 (2008).
- [11] Jorhem L., Certified reference materials as a quality tool in food control: much used—often misused - sometimes abused, *Accred. Qual. Assur.*, **9**, 305–310 (2004).

- [12] Jorhem L., Proper use of certified reference materials?, *Accred. Qual. Assur.*, **9**, 507–508 (2004).
- [13] Konieczka P., Namieśnik J., Zygmunt B., Bulska E., Świtaj – Zawadka A., Naganowska A., Kremer E., Rompa M., *Ocena i kontrola jakości wyników analitycznych*, CEEM, Gdańsk (2004).
- [14] P. Konieczka, J. Namieśnik, B. Zygmunt, E. Bulska, A. Świtaj-Zawadka, A. Naganowska, E. Kremer, M. Rompa, *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, Warszawa, WNT (2007).
- [15] *International Vocabulary of Basic General Term in Metrology*, 2nd Edition, ISO, Geneva (1993).
- [16] Marschal A., Andrieux T., Compagon P.A., Fabre H., *Accred. Qual. Assur.*, **7**, 42 (2002).
- [17] DA-06 Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej (zgodna z dokumentem ILAC-P10:2002 oraz EA-4/07), wydanie 3, Warszawa (2007).
- [18] Bulska E., *Metrologia*, Spójność pomiarów chemicznych, Biuletyn Informacyjny Głównego Urzędu Miar, **4**, 8 (2007).
- [19] Namieśnik J., Górecki T., *Rev. Roum. Chim.*, **46**, 953 (2001).
- [20] Gorlo D., *Nowe zastosowania analityczne techniki mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej*, Rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska (1998).
- [21] Bonate P.L., *LG-GC*, **10**, 310 (1992).
- [22] Kalivas J.H., Suter J.M., *J. Chemom.*, **5**, 37 (1991).
- [23] Coowper C.J., DeRose A.J., *Chromatograficzna analiza Gazów*, WNT (1988).
- [24] Konieczka P., *Chem. Inż. Ekol.*, **4**, 37 (1997).
- [25] Danser. K., Matthias O., Currie L.A., *Pure. Appl. Chem.*, **76**, 1215 (2004).
- [26] Caroli S., Forte G., Iamiceli A.L., *Microchem. J.*, **62**, 244 (1999).
- [27] Ross A., Filip M.G., *Anal. Chem. Acta*, **454**, 249 (2002).
- [28] Caroli S., Senoforte O., Caimi S., Robouch P., Pauwelus J., Kramer G.N., *Microchem J.*, **59**, 136 (1998).
- [29] Dybczyński R., Danko B., Polkowska-Matrenko H., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 126 (2001).
- [30] Dybczyński R., Danko B., Polkowska-Matrenko H., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **245**, 97 (2000).
- [31] Dybczyński R., Polkowska-Matrenko H., Samczyński Z., Szopa Z., *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360**, 384 (1998).

- [32] Giercuskiewicz-Bajtlik M., Gworek B., Metody wyrażania niepewności pomiaru w analizie chemicznej próbek środowiskowych, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, **39**, 133-148 (2009).
- [33] Dube G., *Accred. Qual. Assur.*, **6**, 3-7 (2001).
- [34] Taylor Ph., Bulska E., Vassilewa E., Majcen N., Suchanek M., *Accred. Qual. Assur.*, **8**, 369- 371 (2003).
- [35] Leito I., Koort E., Herodes K., Kaliurand I., *Accred. Qual. Assur.*, **7**, 159-162 (2002).
- [36] van der Veen A.M.H., Horvat M., Milacic R., Bucar T., Repinc U., Scancar J., Jacimovic R., *Accred. Qual. Assur.*, 2001, **6**, 264-270 (2001).
- [37] ISO, *Guide to the Expression of Uncertainty In Measurement (GUM)*, Geneva 1993.
- [38] Konieczka P., *Chem. Inż. Ekol.*, **10**, 627 (2003).
- [39] EA-4/16 Wytyczne EA dotyczące wyrażania niepewności w badaniach ilościowych, 1-28 (2003).
- [40] Barańkiewicz D., Zasady metrologii w chemii jako narzędzia poprawy jakości wyników pomiarów, *Chemia*, **1-2**, 57-60 (2007).
- [41] Fotowcz P., Pojęcia związane z wyrażaniem niepewności pomiaru, *Metrologia*, **4**, 31-33 (2009).
- [42] Bulska E. *Sztuka Prowadzenia Pomiarów, Metrologia Chemiczna*, Wydawnictwo Malamut, Warszawa (2008).
- [43] Kujawska A. Kotowicz P., Obliczanie niepewności metodą sumowania niezależnych zmiennych losowych, *Analityka*, **3** (2002).
- [44] Bulska E. Ocena wyników udziału laboratorium w porównaniach międzylaboratoryjnych, *Analityka*, **2**, 8-11 (2007).
- [45] ILAC-G17 Wprowadzenie problematyki niepewności pomiaru w badaniach w związku z wejściem do stosowania normy ISO/IEC 17025 (2002).
- [46] Arendarski J., Niepewność pomiarów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa (2003).
- [47] R. Gąsior, Wybrane aspekty walidacji metod analitycznych, *Walidacja metod analitycznych, Wiadomości Zootechniczne*, **3**, 55-60 (2007).
- [48] PN-71/N-02050 Metrologia. Nazwy i określenia. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa (1971).
- [49] United States Pharmacopeial Convention, United States Pharmacopeia 23, US Rockville, (1995).
- [50] Michulec M., Wardencki W., *J. Chromatogr.*, **1071**, 1199 (2005).

- [51] PN-EN ISO 10012 System zarządzania pomiarami. Wymagania dotyczące procesów pomiarowych i wyposażenia pomiarowego. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa (2004).
- [52] International Conference on Harmonisation (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for human Use: Text on Validation of Analytical Procedures, ICH-Q2A, Geneva (1994).
- [53] International Conference on Harmonisation (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for human Use: Text on Validation of Analytical Procedures, Metrology (1995).
- [54] E.A. Maier, A. Boenke, P. Mériguet, Importance of the Certified Reference Materials Programmes for the European Union, *Trends Anal. Chem.*, **16**, 496-503 (1997).
- [55] H. Emons, The 'RM family'—Identification of all of its members. *Accred. Qual. Assur.*, **10**, 690–691 (2006).
- [56] Ph. Quevauviller, W. Cofano, L. Cortez, Use of reference materials in accreditation systems for environmental laboratories, *Trends Anal. Chem.*, **17**, 241-248 (1998).
- [57] H. Emons, T.P.J. Linsinger, B.M. Gawlik, Reference materials: terminology and use. Can't one see the forest for the trees?, *Trends Anal. Chem.*, **23**, 442-449 (2004)
- [58] S.D. Rasberry, Reference materials in the world of tomorrow, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360**, 277-281 (1998).
- [59] M. Lipp, Reference materials – an industry perspective, *Accred. Qual. Assur.*, **9**, 539-542 (2004).
- [60] J. Pauwels, A. Lamberty, CRMs for the 21st century: new demands and challenges, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370**, 111-114 (2001).
- [61] N. Majcen, A need for clearer terminology and guidance in the role of reference materials in method development and validation, *Accred. Qual. Assur.*, **8**, 108-122 (2003).
- [62] ISO Guide 30. *Trends and definitions used in connections with reference materials*. ISO, Geneva (1992).
- [63] E. Hund, D.L. Massart, J. Smeyers-Verbeke, Inter-laboratory studies in analytical chemistry, *Anal. Chim. Acta*, **423**, 145-165 (2000).
- [64] H. Marchandise, E. Collinet, Assessment of methods of assigning certified values to reference materials, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **316**, 669-672 (1983).
- [65] Ph. Quevauviller, Requirements for production and use of Certified Reference Materials for speciation analysis: A European Commission perspective, *Spectrochim. Acta, Part B*, **53**, 1261-1279 (1998).

- [66] K.P. Jochum, U. Nohl, Reference materials in geochemistry and environmental research and the GeoReM database, *Chem. Geol.*, **253**, 50-53 (2008).
- [67] G.A. Uriano, C.C. Gravatt, The role of reference materials and reference methods in chemical analysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **6**, 361-411 (1977).
- [68] K. Kupiec, P. Konieczka, J. Namieśnik, Prospects for the Production, Research and Utilization of Reference Materials, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **39**, 311–322 (2009).
- [69] T. Venelinov, A. Sahyquillo, Optimizing the uses and the costs of reference materials in analytical laboratories, *Trends Anal. Chem.*, **25**, 528-533 (2006).
- [70] J. Namieśnik, B. Zygmunt, Role of reference materials in analysis of environmental pollutants, *Sci. Total. Environ.*, **228**, 243-57 (1999).
- [71] http://cordis.europa.eu/data/PROJ_FP5/ACTIONeqDndSESSIONeq112242005919ndDOCEq2092ndTBLeqEN_PROJ.htm
- [72] <http://www.virm.net/country.html?id=PL>
- [73] Naganowska A, Konieczka P., Zygmunt B., Bulska E., Namieśnik J., Badania międzylaboratoryjne w chemii analitycznej, *Analityka*, **3**, 27-30 (2004).
- [74] ISO/IEC Guide 43-1 Proficiency testing by intralaboratory comparison – Part 1: Development and operations of proficiency testing schemes.
- [75] ISO/IEC Guide 43-2 Proficiency testing by intralaboratory comparison – Part 2: Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies.
- [76] Z. Szopa, R. Dybczyński, Porównania międzylaboratoryjne jako baza certyfikacji kandydatów na materiały odniesienia, *Analityka*, **2**, 4-7 (2000).
- [77] Vial J., Jardy A., Interlaboratory Studies: the Best Way to Estimate the Characteristics of Dispersion of an HPLC Method and a Powerful Tool for Analytical Transfers, *Chromatogr. Supplement*, **53**, 141-148 (2001).
- [78] Cartez L., Use of LRM in Quality Control: Interlaboratory Testing – EC Growth Projekts TRAP-LRM/TRAP-NAS, 2001 – Tłumaczenie: B. Zygmunt.
- [79] PN-EN ISO/IEC 17025 Ogólne wymagania laboratoriów badawczych i wzorcujących (2001).
- [80] Juniper I.R., *Accred. Qual. Assur.*, **4**, 336 (1999).
- [81] Thompson M., Wood R., *Pure Appl. Chem.*, **65**, 2123 (1993).
- [82] Scientific Working Group for Materials Analysis (SWGMA), *Forensic Sci. Comm.*, **3** (2001).
- [83] Analytical Methods Commitete, *Analyst*, **117**, 97 (1992).
- [84] Rose M., Knaggs M., Owen L., Baxter M., *J. Anal. At. Spectrom.*, **16**, 1101 (2001).

- [85] DA-05 Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca wykorzystywania badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru laboratoriów (zgodna z dokumentem EA-2/10, EA-03/04, ILAC P9:2005 oraz ILAC G22:2004) wydanie 4, Warszawa (2008).
- [86] DAB-07 Akredytacja laboratoriów badawczych. Wymagania szczegółowe, wydanie 5 (2009).
- [87] DAP-04 Akredytacja laboratoriów wzorcujących. Wymagania szczegółowe, wydanie 6 (2009).
- [88] DAPT-01 Akredytacja organizatorów badań biegłości. Wymagania Szczegółowe wydanie 2, Warszawa (2008).
- [89] Van der Veen A.M.H., Horvat M., Milacic R., Bucar T., Repinc U., Scancar J., Jacimovic R. *Accred. Qual. Assur.*, **6**, 264 (2001).
- [90] ILAC-G13:08 Wymagania dotyczące kompetencji organizatorów programów badań biegłości (2007).
- [91] <http://www.refmat.org.pl/>
- [92] http://lgcstandards.com/home/home_en.aspx
- [93] <http://www.pollab.pl/>
- [94] De Bièvre P., Should interlaboratory comparisons provide traceability?, *Accred. Qual. Assur.*, **5**, 114 (2000).
- [95] T. Venelinov, A. Sahyquillo, Optimizing the uses and the costs of reference materials in analytical laboratories, *Trends Anal. Chem.*, **25**, 528-533 (2006).
- [96] S. Caroli, G. Forte, A. L. Iamiceli, ICP-AES and ICP-MS Quantification of Trace Elements in the Marine Macroalga Fucussample, a New Candidate Certified Reference Material, *Microchem. J.*, **62**, 244–250 (1999).

VII. SPIS DOROBKU NAUKOWEGO

Publikacje

- 1). **K. Kupiec**, P. Konieczka, J. Namieśnik, Charakterystyka, procesy chemicznej modyfikacji oraz zastosowanie krzemionki i jej zmodyfikowanych postaci, *Chem. Inż. Ekol.*, **14**, 427-441 (2007).
- 2). **K. Kupiec**, P. Konieczka, J. Namieśnik, Chemical Modification Processes as well as the Application of Silica and its Modified Forms, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **39**, 60-69 (2009). IF = 2,621

- 3). **K. Kupiec**, P. Konarski, P. Konieczka, J. Namieśnik, Surface characteristics of glass fibres covered with an aluminum layer after a chemical modification process using secondary ion mass spectrometry (SIMS) and atomic force microscopy (AFM), *Int. J. Mass Spectrom.*, **286**, 11-16 (2009). IF = 2,117
- 4). **K. Kupiec**, P. Konieczka, J. Namieśnik, Prospects for the production, research and utilization of reference materials, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **39**, 311-322 (2009). IF = 2,621
- 5). **K. Kupiec**, P. Konieczka, J. Namieśnik, Preparation of matrix-free reference materials of volatile analytes based on the controlled decomposition of surface compounds: a new concept, *Annales UMCS, LXIV*, **17**, 246-258 (2009).
- 6). **K. Kupiec**, P. Konieczka, J. Namieśnik, Development of laboratory reference material - "Soil polluted with heavy metals and stable organic compounds" - homogeneity test, *Environ. Technol.*, (w druku). IF = 0,762

Raport

- 1). **K. Kupiec**, P. Konieczka, J. Namieśnik, Badania międzylaboratoryjne w zakresie oznaczania zawartości metali, TOC, wody, analitów z grupy WWA i PCB w laboratoryjnym materiale odniesienia – „Gleba zanieczyszczona przez metale i trwałe związki organiczne” – LRM gleba 1, Gdańsk, kwiecień, 2010.

Referaty, komunikaty i postery

- 1). A. Naganowska-Nowak, P. Konieczka, **K. Kupiec**, J. Szczygielska-Tao, J. F. Biernat, J. Namieśnik, Characterization studies of candidate reference material – aluminium coated glass fibres after chemical modification, 13th International Symposium on Separation Sciences, 27 – 29.07.2007 r., Štrbské Pleso, Słowacja, str. A11.
- 2). Naganowska-Nowak, P. Konieczka, **K. Kupiec**, J. Szczygielska-Tao, J. F. Biernat, J. Namieśnik, Metal-coated fused silica fibers as a support for immobilized compounds yielding a volatile analytes (C₂H₄ or CH₃Cl) - study of short- and long-term stability, 11th International Conference on Chemistry and the Environment icce-dce, 9–12.09.2007, Toruń, Polska, str. 245.
- 3). **K. Kupiec**, P. Konieczka, J. Szczygielska-Tao, J. Biernat, J. Namieśnik, Production of new matrix-free reference material of ethene, 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry, 22-26.07.2008, Gdańsk, Polska, str. 167.
- 4). **K. Kupiec**, P. Konarski, P. Konieczka, J. Namieśnik, Charakterystyka powierzchni włókien szklanych pokrytych warstwą glinu po procesie chemicznej modyfikacji z

wykorzystaniem spektrometrii mas jonów wtórnych (SIMS) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM), 13-17.07.2009, 52. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Łódź, Polska, str. 190.

5). **K. Kupiec**, P. Konieczka, J. Namieśnik, Produkcja laboratoryjnego materiału odniesienia: „Gleba zanieczyszczona przez metale ciężkie i trwałe związki organiczne” – LRM gleba 1, 24-26.05.2010, Seminarium Politechnika Gdańska – uniwersytet przedsiębiorczy XXI wieku, Gdańsk, Polska, str. 17.

6). **K. Kupiec**, P. Konieczka, J. Namieśnik, Badania międzylaboratoryjne - kolejny etap produkcji laboratoryjnego materiału odniesienia (Gleba zanieczyszczona przez metale i trwałe związki organiczne - LRM gleba 1), 4-9.07.2010, VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Analityka dla społeczeństwa, Kraków, Polska, str. 344.

Komunikaty ustne

1). **K. Kupiec**, Wykorzystanie modyfikowanej postaci krzemionki w procesie wytwarzania bezmatrycowych materiałów odniesienia, Materiały Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 24-25.09.2007, Gdańsk, str. 33.

2). **K. Kupiec**, Wytwarzanie nowych materiałów odniesienia do badań środowiskowych, Materiały Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 22-23.09.2008, Gdańsk, str. 30.

3). **K. Kupiec**, Wytwarzanie laboratoryjnego materiału odniesienia – „Gleba zanieczyszczona przez metale ciężkie i trwałe związki organiczne”, 13-17.07.2009, 52. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Łódź, str. 176.

4). **K. Kupiec**, Wytwarzanie nowych materiałów odniesienia do badań środowiskowych, Materiały Sesja Sprawozdawcza Studium Doktoranckiego przy Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, 21-22.09.2009, Gdańsk, str. 37.

Stypendia

1). Stypendium Rektora PG przyznane w październiku 2009 (na okres 10 miesięcy).

2). Stypendium w ramach projektu „InnoDoktorant– stypendia dla doktorantów, II edycja” przyznane 11 grudnia 2009 roku (na okres 8 miesięcy).

3). Grant promotorski nr N N505 362036 na realizację projektu badawczego pt. Wytwarzanie laboratoryjnego materiału odniesienia - „Gleba zanieczyszczona przez metale ciężkie i trwałe związki organiczne” przyznany przez MNiSzW na okres od 14.04.2009 do 14.10.2010.