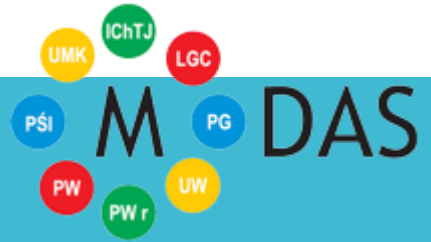




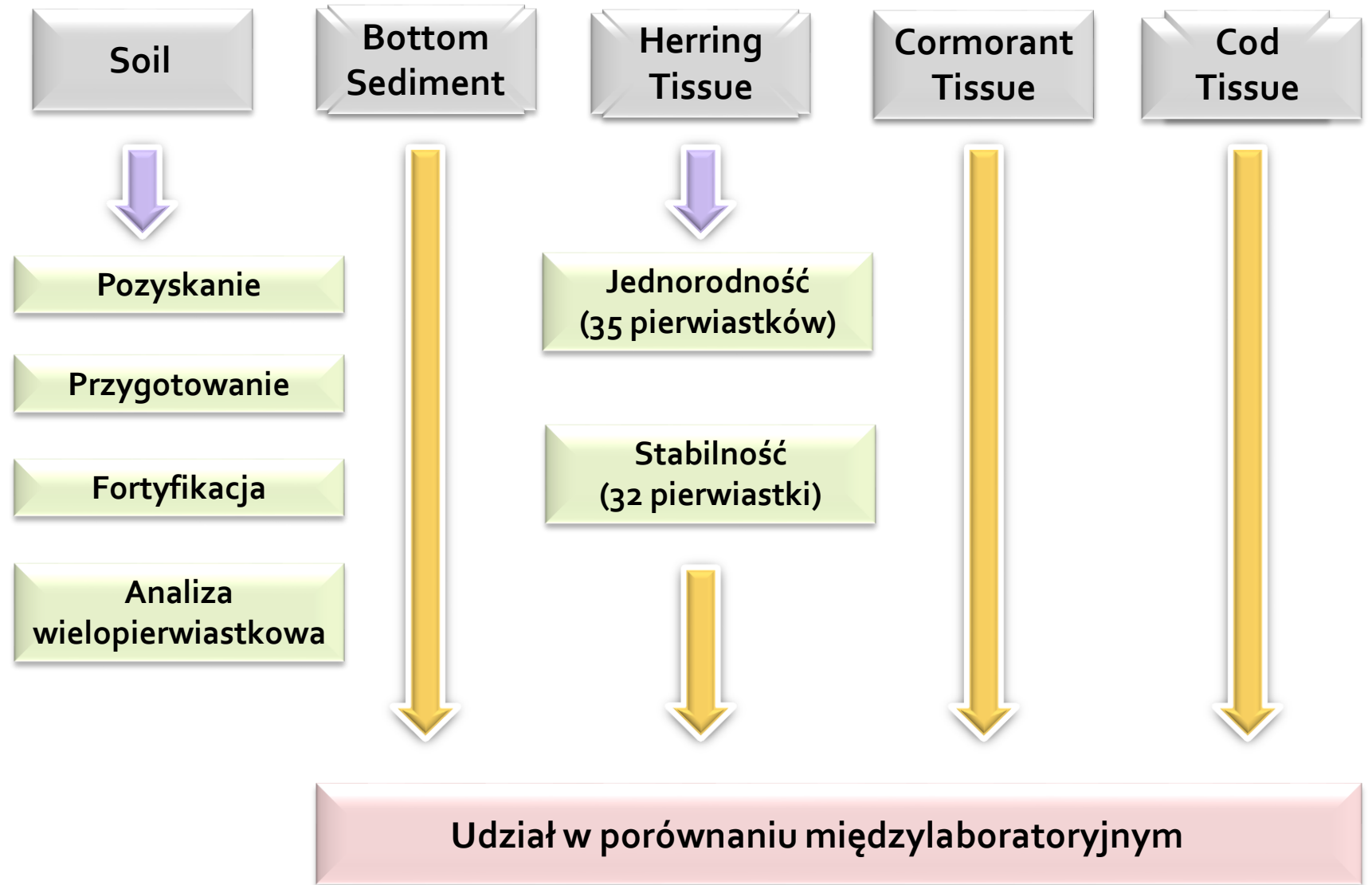
Prace wykonane w ramach projektu:
„Opracowanie i atestacja nowych typów materiałów
odniesienia niezbędnych do uzyskania akredytacji
europejskiej przez polskie laboratoria zajmujące się
analitiką przemysłową” - MODAS

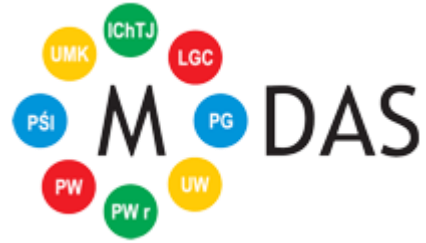
12-13 listopad 2014





Prace wykonane w ramach
MODAS





ZAWARTOŚĆ AZOTU W GLEBIE FORTYFIKOWANEJ

BADANIA JEDNORODOŚCI I STABILNOŚCI

WYZNACZANIE WARTOŚCI ODNIESIENIA



MODAS-1A Fortified Soil
(M-1A Soil) (fortified)

Określenie zawartości i formy azotu



MODAS-1A Fortified Soil
(M-1A Soil) (fortified)

Określenie zawartości i formy azotu

10 losowo wybranych próbek – $F1 \div F2$ ($g=10$)
2 porcje z każdej próbki ($2g=20$)



ZAWARTOŚĆ AZOTU



Metoda 1

PN-ISO 11261:2002

„Jakość gleby. Oznaczanie **azotu ogólnego**.
Zmodyfikowana metoda Kjeldahla.”



Analityk A



Analityk B



Metoda 2

PN-ISO 13878: 2002

„Jakość gleby. Oznaczanie zawartości
azotu całkowitego po suchym spalaniu”



Analityk A



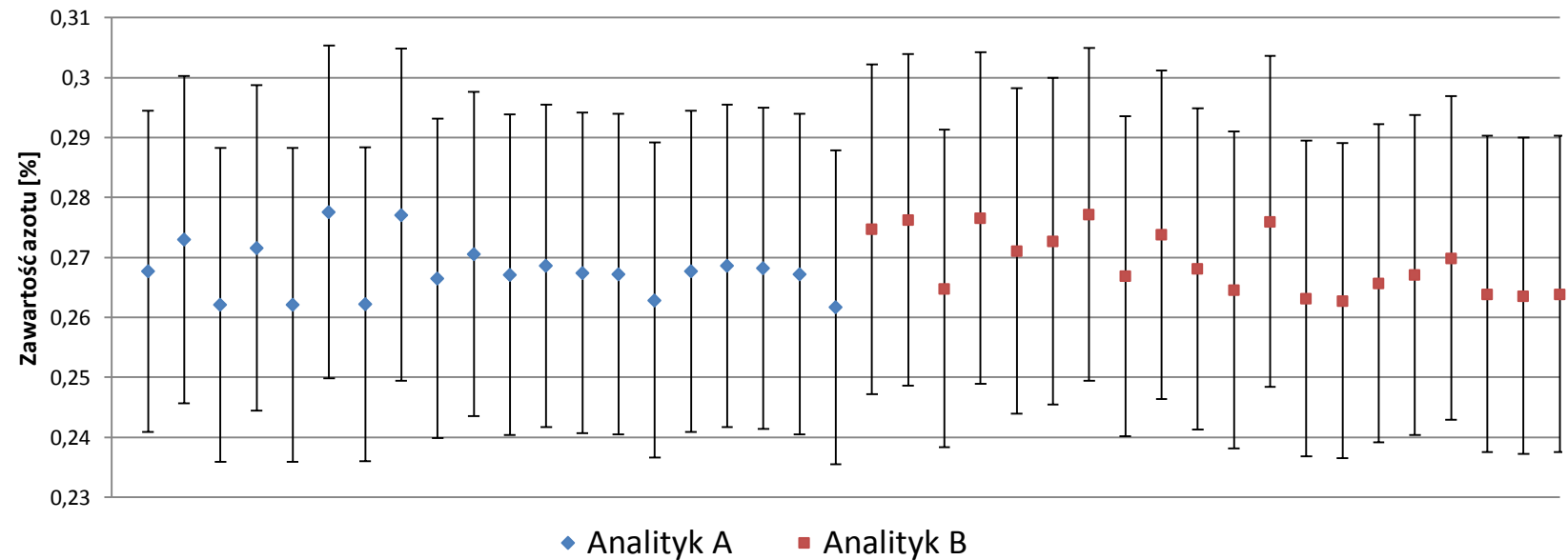
Analityk B

Określenie zawartości i formy azotu

MODAS-1A Fortified Soil
(M-1A Soil) (fortified)

Metoda Kjeldahla - PN-ISO 11261:2002

Rys. Wyniki oznaczania azotu zmodyfikowaną metodą Kjeldahla



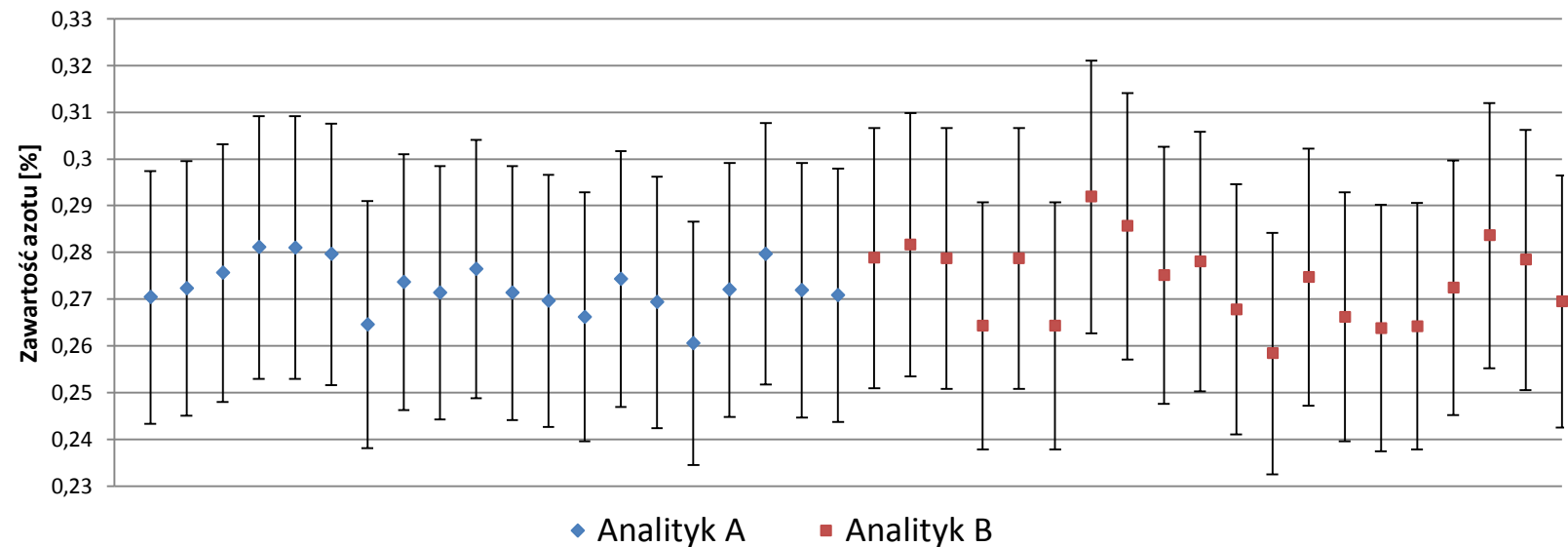
Zmodyfikowana metoda Kjeldahla - jest to metoda oznaczania azotu ogólnego (N-amonowego, N-azotanowego, N-azotynowego i azotu organicznego) w glebie, z zastrzeżeniem, że azot w wiązaniach N-N, wiązaniach N-O i niektórych heterocyklicznych (szczególnie w pirydynie) jest tylko częściowo oznaczany.

Określenie zawartości i formy azotu

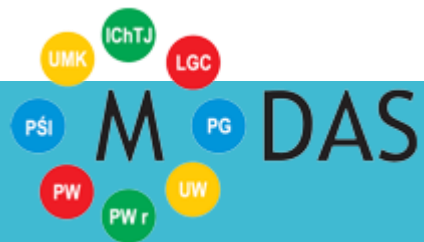
MODAS-1A Fortified Soil
(M-1A Soil) (fortified)

Metoda termokonduktometryczna - PN-ISO 13878: 2002

Rys. Wyniki oznaczania azotu metodą termokonduktometryczną



Metoda termokonduktometryczna - jest to metoda instrumentalna oznaczania azotu całkowitego w glebie, po suchym spalaniu w temperaturze około 900 oC, w obecności gazowego tlenu.



Badania jednorodności

MODAS-1A Fortified Soil
(M-1A Soil) (fortified)

Ocena jednorodności wg ISO 13528:2005(E)

Kryterium oceny jednorodności

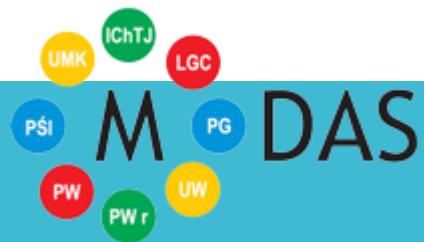
$$S_s \leq 0.3\hat{\sigma}$$

Azot (N), %		
Parametr	Oznaczenie	Wartość
Średnia dla próbki pobranej w dwóch porcjach $\bar{X}_t = (X_{t1} + X_{t2})/2$	X_t	$\bar{X}_t$
	x_1	0,2744
	x_2	0,2718
	x_3	0,2734
	x_4	0,2750
	x_5	0,2713
	x_6	0,2679
	x_7	0,2703
	x_8	0,2669
	x_9	0,2698
	x_{10}	0,2696
Suma średnich	$\bar{X}$	0,2710
Różnica między powtórzeniami tej samej próbki (t_1, t_2) $W_t = X_{t1} - X_{t2} $	W_t	W_t
	W_1	0,0070
	W_2	0,0014
	W_3	0,0034
	W_4	0,0109
	W_5	0,0094
	W_6	0,0024
	W_7	0,0029
	W_8	0,0033
	W_9	0,0003
	W_{10}	0,0084
Suma różnic	ΣW_t	0,0496
Odchylenie standardowe wewnątrz próbek $S_w = \sqrt{\left(\sum_{t=1}^g W_t^2\right) / (2g)}$	S_w	0,0030
Odchylenie standardowe średnich próbek $S_x = \sqrt{\left(\sum_{t=1}^g (\bar{X}_t - \bar{X})^2\right) / (g - 1)}$	S_x	0,0027
Odchylenie standardowe między próbkami $S_s = \sqrt{S_x^2 - (S_w^2 / 2)}$	S_s	0,0016
Odchylenie standardowe dla oceny biegłości - wzór (1)	$\hat{\sigma}$	0,013
	$0.2\hat{\sigma}$	0,0040
Kryterium jednorodności	$S_s \leq 0.3\hat{\sigma}$	
OCENA jednorodności badanej gleby	$0,0016 \leq 0,0040$ KRYTERIUM SPEŁNIONE	



MODAS-1A Fortified Soil
(M-1A Soil) (fortified)

[illegible]



Badania jednorodności wewnątrz- opakowaniowej

MODAS-1A Fortified Soil
(M-1A Soil) (fortified)

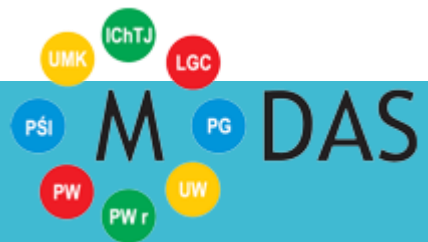
Ocena jednorodności
wg ISO 13528:2005(E)

Kryterium oceny
jednorodności
wewnątrzpakowaniowej

$$S_s \leq 0.3\hat{\sigma}$$

Azot (N), %		
Parametr	Oznaczenie	Wartość
Średnia dla próbki pobranej w dwóch porcjach $\bar{X}_t = (X_{t1} + X_{t2})/2$	X_t	$\bar{X}_t$
	x ₁	0,2668
	x ₂	0,2677
	x ₃	0,2677
	x ₄	0,2678
	x ₅	0,2642
	x ₆	0,2648
	x ₇	0,2649
	x ₈	0,2712
	x ₉	0,2664
	x ₁₀	0,2608
Suma średnich	$\bar{X}$	0,2662
Różnica między powtórzeniami próbki (t ₁ , t ₂) $W_t = X_{t1} - X_{t2} $	W_t	W_t
	w ₁	0,0016
	w ₂	0,0018
	w ₃	0,0046
	w ₄	0,0036
	w ₅	0,0060
	w ₆	0,0035
	w ₇	0,000050
	w ₈	0,00030
	w ₉	0,0012
	w ₁₀	0,0012
Suma różnic	ΣW_t	0,0237
Odchylenie standardowe wewnątrz próbek $S_w = \sqrt{(\sum_{t=1}^g W_t^2) / (2g)}$	S_w	0,0015
Odchylenie standardowe średnich próbek $S_x = \sqrt{(\sum_{t=1}^g (\bar{X}_t - \bar{X})^2) / (g - 1)}$	S_x	0,0028
Odchylenie standardowe między próbkami $S_s = \sqrt{S_x^2 - (S_w^2 / 2)}$	S_s	0,0026
Odchylenie standardowe dla oceny biegłości - wzór (1)	$\hat{\sigma}$	0,0130
	$0.3\hat{\sigma}$	0,0039
Kryterium jednorodności	$S_s \leq 0.3\hat{\sigma}$	
OCENA jednorodności	0,0026 ≤ 0,0039 KRYTERIUM SPEŁNIONE	

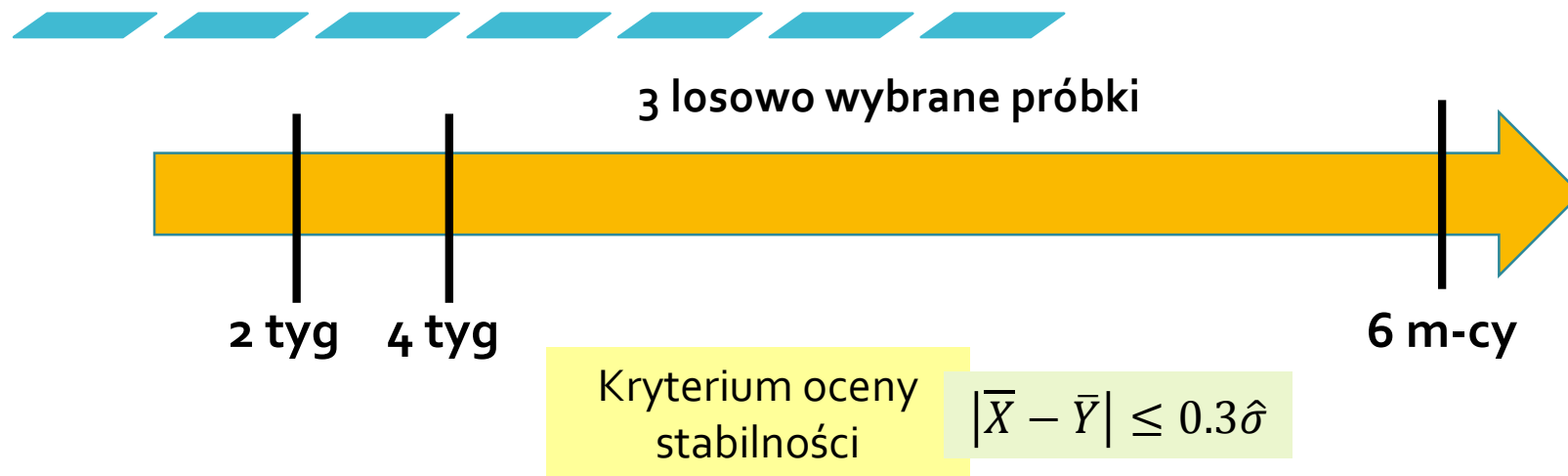




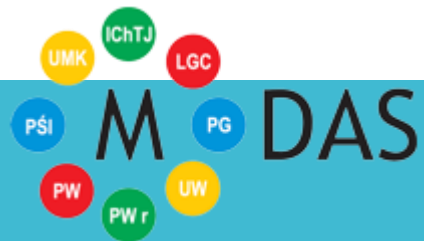
Badania stabilności

MODAS-1A Fortified Soil
(M-1A Soil) (fortified)

Ocena stabilności
wg ISO 13528:2005(E)



Azot (N), %				
Parametr	Oznaczenie	N[%]		
Średnia ogólna uzyskana dla jednorodności	$\bar{X}$	0,2710		
Odchylenie standardowe dla oceny biegłości - wzór (1) z obliczeń dla oceny jednorodności	$\hat{\sigma}$	0,0130		
	$0.3\hat{\sigma}$	0,0039		
Wyniki oceny stabilności		2 tygodnie	4 tygodnie	6 miesięcy
Średnia ogólna uzyskana dla stabilności $\bar{Y} = \left(\sum_{t=1}^g \sum_{k=1}^2 Y_{tk} \right) / (2g)$ dla g=3	$\bar{Y}$	0,2671	0.2672	0,2749
Różnica między wartościami średnimi	$ \bar{X} - \bar{Y} $	0.0039	0.0038	0.0039
Kryterium stabilności		$ \bar{X} - \bar{Y} \leq 0.3\hat{\sigma}$		
OCENA stabilności		0,0039≤0,0039	0,0039≤0,0039	0,0039≤0,0039
KRYTERIUM SPEŁNIONE				



Badania stabilności

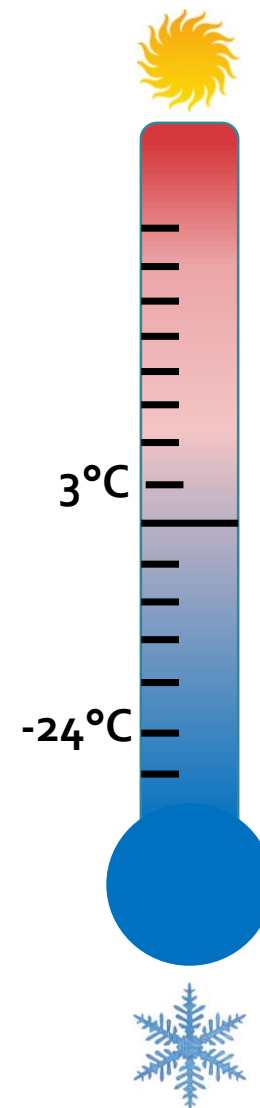
MODAS-1A Fortified Soil
(M-1A Soil) (fortified)

Ocena stabilności wg ISO 13528:2005(E)

Wpływ temperatury na stabilność

3 losowo wybrane próbki

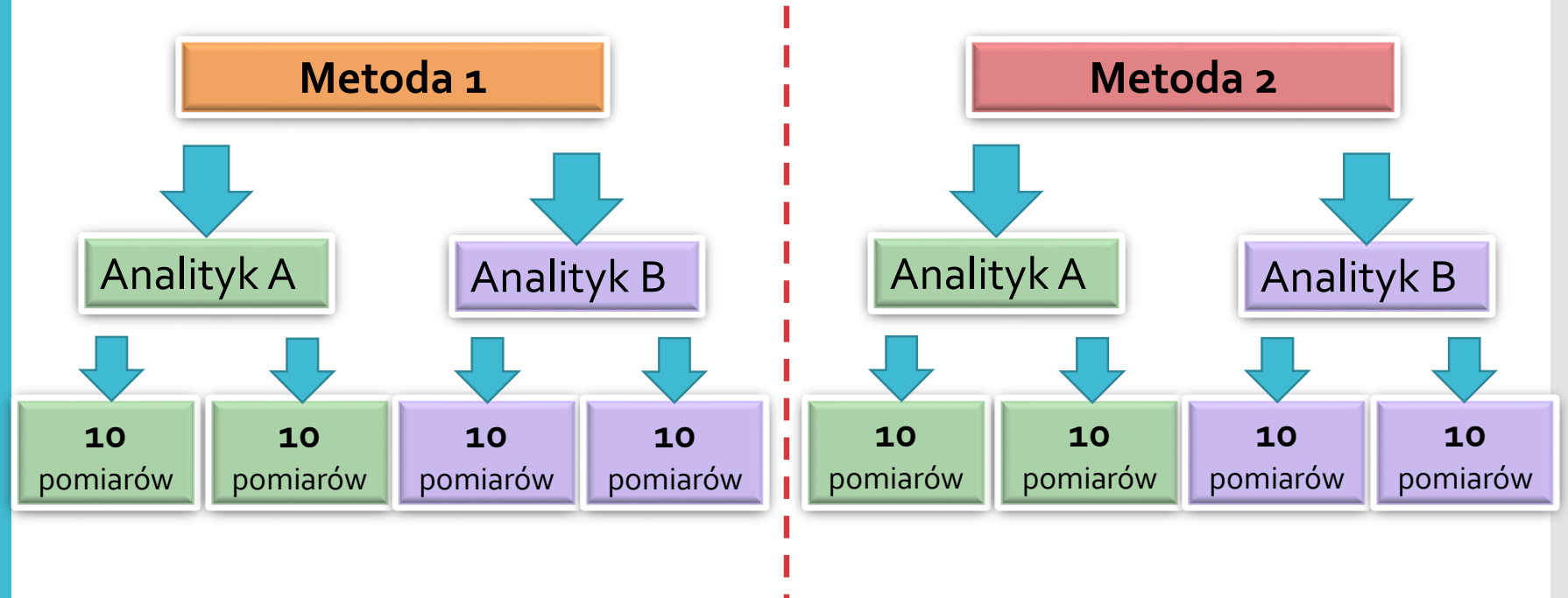
Azot (N), %			
Parametr	Oznaczenie	N[%]	
Średnia ogólna uzyskana dla jednorodności	$\bar{X}$	0,2710	
Odchylenie standardowe dla oceny biegłości - wzór (1) z obliczeń dla oceny jednorodności	$\hat{\sigma}$	0,0130	
	$0.3\hat{\sigma}$	0,0039	
Wyniki oceny stabilności		$T = 3^{\circ}C$	$T = -24^{\circ}C$
Średnia ogólna uzyskana dla stabilności $\bar{Y} = (\sum_{t=1}^g \sum_{k=1}^2 Y_{tk}) / (2g)$ dla $g=3$	$\bar{Y}$	0,2677	0,2676
Różnica między wartościami średnimi	$ \bar{X} - \bar{Y} $	0.0033	0.0034
Kryterium stabilności		$ X - \bar{Y} \leq 0.3\hat{\sigma}$	
OCENA stabilności		$0,0033 \leq 0,0039$	$0,0034 \leq 0,0039$
KRYTERIUM SPEŁNIONE			



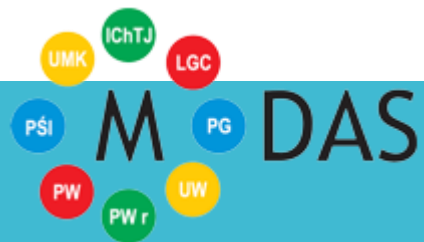
Wyznaczanie wartości przypisanej (odniesienia)

MODAS-1A Fortified Soil
(M-1A Soil) (fortified)

Wyznaczanie wartości przypisanej (odniesienia)



Do oceny statystycznej otrzymano 80 pomiarów.
Przeprowadzono test Grubbsa dla $p=80$



Wyznaczanie wartości przypisanej (odniesienia)

MODAS-1A Fortified Soil
(M-1A Soil) (fortified)

Wyznaczanie wartości przypisanej (odniesienia)

Próbka	ISO 13878:2002				PN-EN ISO 11262:2002			
	analityk A		analityk B		analityk A		analityk B	
	Pomiar 1	Pomiar 2	Pomiar 1	Pomiar 2	Pomiar 1	Pomiar 2	Pomiar 1	Pomiar 2
	N[%]				N[%]			
F1	0,272	0,270	0,282	0,279	0,268	0,273	0,274	0,276
F2	0,281	0,276	0,264	0,279	0,262	0,272	0,264	0,277
F3	0,280	0,281	0,267	0,271	0,262	0,278	0,271	0,273
F4	0,274	0,265	0,286	0,292	0,263	0,277	0,277	0,267
F5	0,276	0,271	0,278	0,275	0,256	0,271	0,274	0,268
F6	0,270	0,271	0,258	0,268	0,267	0,269	0,265	0,276
F7	0,274	0,266	0,266	0,275	0,267	0,267	0,263	0,263
F8	0,260	0,269	0,264	0,264	0,263	0,2678	0,266	0,267
F9	0,280	0,272	0,284	0,272	0,259	0,268	0,260	0,264
F10	0,271	0,272	0,269	0,278	0,262	0,257	0,264	0,264
$X = \left(\sum_{i=1}^p x_i \right) / p \quad 0,270 \% N$								

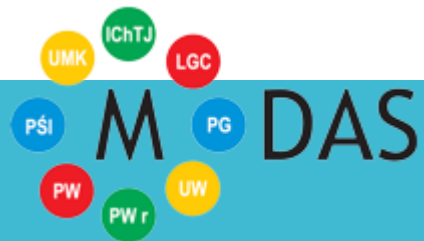
$$X = \left(\sum_{i=1}^p x_i \right) / p$$

gdzie :

X- wartość przypisana (odniesienia)

x -wartość pomiaru

p- ilość pomiarów



Wyznaczanie wartości przypisanej (odniesienia)

MODAS-1A Fortified Soil
(M-1A Soil) (fortified)

Niepewność wartości odniesienia (przypisanej)

$$u_{crm} = \sqrt{u_{cert}^2 + u_{opak}^2 + u_{dt}^2 + u_{kt}^2}$$

gdzie :

U_{crm} – niepewność ustalania wartości odniesienia

U_{cert} – niepewność ustalania wartości certyfikowanej

U_{opak} – niepewność związana z jednorodnością opakowania

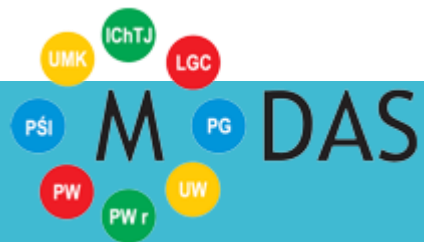
U_{dt} – niepewność związana z trwałością długoterminową

U_{kt} – niepewność związana z trwałością krótkoterminową

Źródło niepewności	Wartość [%]	Niepewność U_{crm} [%]	Wartość odniesienia zawartości N [%]
Niepewność ustalania wartości certyfikowanej, U_{cert}	2,59	8,88	$0,270 \pm 0,024$
Niepewność związana z jednorodnością opakowania, U_{opak}	4,88		
Niepewność związana z trwałością długoterminową, U_{dt}	4,85		
Niepewność związana z trwałością krótkoterminową, U_{kt}	4,99		



PUBLIKACJE REFERATY



Publikacje

- [1] Izabela Michalak, Paulina Wołowicz, Katarzyna Chojnacka. Determination of exposure to lead of subjects from south-western Poland by mineral hair analysis. Environmental Monitoring and Assessment. DOI 10.1007/s10661-013-3534-3, 2013
Punktacja MNiSW z 2012: 25; IF – 01.400
- [2] Marcin Mikulewicz, Katarzyna Chojnacka, Thomas Gedrange, Henryk Górecki, Reference values of elements in human hair: A systematic review. Environmental Toxicology and Pharmacology 09/2013; 36(3):1077-1086. IF-2.01
- [3] Małgorzata Mironiuk, Katarzyna Chojnacka Helena Górecka, Rola certyfikowanych materiałów odniesienia w analityce przemysłowej na przykładzie oznaczania zawartości kadmu, Przemysł Chemiczny, 2013, 92, 7, 1367-1371. IF - 00.332
- [4] Katarzyna Chojnacka, Marcin Mikulewicz, 1039. Bioaccumulation, w: Encyclopedia of Toxicology, Wexler P. (Ed.), Wyd. 3, 2014, Elsevier.
- [5] Małgorzata Mironiuk, Katarzyna Chojnacka Helena Górecka, Zastosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia w walidacji metod analizy wielopierwiastkowej, Przemysł Chemiczny, 2014, 93, 4, 1000-1007. IF - 00.332
- [6] Marzanna Barańska, Katarzyna Chojnacka, Miłosz Marczak, Rola badań biegłości w analizie wielopierwiastkowej, Przemysł Chemiczny, 2014 93, 6, 834-838
- [7] Izabela Michalak, Katarzyna Chojnacka, Agnieszka Saeid, Marcin Mikulewicz. Research on mercury level in scalp hair of the of subjects from south-western Poland. Polish Journal of Environmental Studies, Vol 23, No. 3 (2014), 793-800
- [8] Marzanna Barańska, Małgorzata Mironiuk, Wyznaczanie wartości referencyjnej (odniesienia) zawartości azotu w glebie podczas certyfikacji materiału odniesienia – w przygotowaniu
- [9] Małgorzata Mironiuk, Marzanna Barańska, Strategy of the microwave digestion – w przygotowaniu

Publikacje
Referaty

Referaty

[1] Małgorzata Mironiuk, Zastosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia w walidacji metod analizy wielopierwiastkowej. XXXVIII Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne, „Chemistry for Agriculture”, 1 - 4 grudnia 2013, Karpacz, referat plenarny.

[2] Marzanna Barańska, Rola badań biegłości w analizie wielopierwiastkowej. XXXVIII Międzynarodowe Seminarium Naukowo Techniczne, „Chemistry for Agriculture”, 1 - 4 grudnia 2013, Karpacz, referat plenarny.

[3] Katarzyna Chojnacka, Analiza wielopierwiastkowa jako użyteczna technika w oznaczaniu pierwiastków śladowych w produktach chemii dla rolnictwa. XXII Poznańskie Konwersatorium Analityczne z cyklu Nowoczesne Metody Przygotowania Próbek i Oznaczania Śladowych Ilości Pierwiastków, Poznań, 4-5 kwietnia 2013 r., referat plenarny.



POLITECHNIKA WROCŁAWSKA

Dziękuję za uwagę

12-13 listopad 2014

