

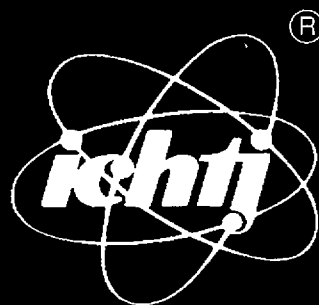


PL0601829

**RAPORTY IChTJ. SERIA B nr 2/2006**

**BADANIA BIEGŁOŚCI ROŚLINY 6  
– OZNACZANIE ZAWARTOŚCI  
As, Cd, Cu, Hg, Pb, Se I Zn  
W GRZYBACH SUSZONYCH  
(MAŚLAK SITARZ)**

**Halina Polkowska-Motrenko, Jakub Dudek, Ewelina Chajduk,  
Michał Sypuła, Monika Sadowska-Bratek**



**INSTYTUT CHEMII  
I TECHNIKI JĄDROWEJ  
INSTITUTE OF NUCLEAR  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**RAPORTY IChTJ. SERIA B nr 2/2006**

**BADANIA BIEGŁOŚCI ROŚLINY 6  
– OZNACZANIE ZAWARTOŚCI  
As, Cd, Cu, Hg, Pb, Se I Zn  
W GRZYBACH SUSZONYCH  
(MAŚLAK SITARZ)**

**Halina Polkowska-Motrenko, Jakub Dudek, Ewelina Chajduk,  
Michał Sypuła, Monika Sadowska-Bratek**

**Warszawa 2006**

## **AUTORZY**

Halina Polkowska-Motrenko, Jakub Dudek, Ewelina Chajduk, Michał Sypuła,  
Monika Sadowska-Bratek  
*Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Zakład Chemii Analitycznej*

## **WYDAWCA**

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej  
ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa  
tel. 0 22 811 06 56, fax: 0 22 811 15 32, e-mail: [sekdyrn@ichtj.waw.pl](mailto:sekdyrn@ichtj.waw.pl)

*Raport został wydany w postaci otrzymanej od Autorów*

UKD: 543.63, 546

INIS: S37

SŁOWA KLUCZOWE: BADANIE BIEGŁOŚCI, GRZYBY SUSZONE, ARSEN, KADM,  
MIEDŹ, RTEĆ, SELEN, OŁÓW, CYNK

## **Badania biegłości ROŚLINY 6 – oznaczanie zawartości As, Cd, Cu, Hg, Pb, Se i Zn w grzybach suszonych (maślak sitarz)**

W raporcie przedstawiono sposób przeprowadzenia i wyniki badania biegłości ROŚLINY 6, wykonanego w 2006 roku przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej we współpracy z Sekcją Chemiczną POLLAB-CHEM/EURACHEM-PL Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB oraz Stowarzyszeniem REFMAT. Badanie dotyczyło oznaczania zawartości As, Cd, Cu, Hg, Pb, Se i Zn w grzybach suszonych (maślak sitarz). Grzyby zebrano jesienią 2005 roku w lesie na terenie północno-zachodniej Polski. Po oczyszczeniu, wysuszeniu i zmieleniu wyodrębniono frakcję o średnicy cząstek poniżej 1 mm. Zebrany materiał rozdozowano do pojemników z poli(tereftalanu etylenu) i poddano sterylizacji przez napromienienie wiązką elektronów w akceleratorze jądrowym. Przeprowadzone badanie homogeniczności wykazało, że materiał jest jednorodny dla próbek o masie co najmniej 250 mg. Badania wykonane przez 5 laboratoriów referencyjnych pozwoliły wyznaczyć wartości przypisane stężeń oznaczanych pierwiastków. Następnie próbki do badań wysłano do 18 laboratoriów, które zadeklarowały chęć uczestniczenia w badaniu biegłości. Wyniki przysłane przez laboratoria uczestniczące w badaniu poddano obróbce statystycznej, a otrzymane wartości wskaźnika  $z$  i liczby  $E_n$  stanowią podstawę do oceny kompetencji laboratoriów.

### **Proficiency test PLANT 6 – determination of As, Cd, Cu, Hg, Pb, Se and Zn in dry mushroom powder (*Suillus bovinus*)**

Proficiency testing scheme PLANT 6: Determination of As, Cd, Cu, Hg, Pb, Se and Zn in dry mushroom powder (*Suillus bovinus*) has been described. The proficiency test has been provided by the Institute of Nuclear Chemistry and Technology (Warsaw) with cooperation with POLLAB-CHEM/EURACHEM-PL and REFMAT Society. Wild mushrooms were collected in the forest in north-west Poland, cleaned, i.e. dust, soil and attached mosses were removed. Mushrooms were cut into smaller parts and air dried in a dryer. Dried mushrooms were milled in a centrifugal mill and sieved. Particles of fraction below 1 mm diameter were collected. Analytical samples of 20 g mass were prepared. The material were then characterized by homogeneity testing and determination of assigned values for concentration of elements in question. The testing samples were sent to the laboratories participating in the proficiency test. The results supplied by the participants were statistically evaluated and the calculated values of  $z$ -score and  $E_n$  numbers were used for the evaluation of the participating laboratory competency.



# SPIS TREŚCI

<b>1. WSTĘP</b>	<b>7</b>
<b>2. MATERIAŁ DO BADAŃ</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Przygotowanie materiału do badań</b>	<b>7</b>
<b>2.2. Charakterystyka materiału do badań</b>	<b>7</b>
2.2.1. <i>Wyznaczanie suchej masy</i>	7
2.2.2. <i>Badanie jednorodności</i>	8
2.2.3. <i>Wyznaczanie wartości przypisanych (odniesienia)</i>	8
<b>3. PROCEDURY ANALIZY STATYSTYCZNEJ</b>	<b>10</b>
<b>3.1. Wskaźnik <math>z</math></b>	<b>10</b>
<b>3.2. Liczby <math>E_n</math></b>	<b>10</b>
<b>4. WYNIKI</b>	<b>11</b>
<b>5. OMÓWIENIE WYNIKÓW</b>	<b>12</b>
<b>LITERATURA</b>	<b>21</b>
<b>WYKAZ ZASTOSOWANYCH SKRÓTÓW</b>	<b>22</b>



## 1. WSTĘP

Porównanie międzylaboratoryjne ROŚLINY 6 dotyczyło oznaczania zawartości As, Cd, Cu, Hg, Pb, Se i Zn w grzybach suszonych. Zostało zorganizowane przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej – IChTJ (Warszawa) przy współpracy z Sekcją Chemiczną POLLAB-CHEM/EURACHEM-PL Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB (Warszawa) oraz Stowarzyszeniem REFMAT. Celem przeprowadzonego porównania była ocena biegłości laboratoriów oznaczających rutynowo wyżej wymienione pierwiastki w materiałach biologicznych. Koordynatorem programu była dr Halina Polkowska-Motrenko (IChTJ). Porównanie miało charakter otwarty. Chęć uczestnictwa w badaniu wyraziło 18 laboratoriów z Polski. Było to: 5 stacji sanitarno-epidemiologicznych, 2 inspektoraty ochrony środowiska, 2 inspekcje higieny weterynaryjnej, 3 instytuty badawcze i 6 laboratoriów przemysłowych. Wyniki nadesłało 17 laboratoriów. Laboratoria te stosowały 5 technik analitycznych. Dodatkowo 5 laboratoriów wzięło udział w porównaniu jako laboratoria referencyjne dostarczając danych służących do charakterystyki materiału. Stosowały one 8 metod analitycznych.

Badanie biegłości ROŚLINY 6 przeprowadzono zgodnie z wymaganiami norm – Przewodnik ISO/IEC 43-1:1997 i ISO 13528:2005 oraz zharmonizowanego międzynarodowego protokołu UPAC [1-3].

## 2. MATERIAŁ DO BADAŃ

### 2.1. Przygotowanie materiału do badań

Próbki do badań zostały przygotowane w przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej. Materiał wyjściowy stanowiły grzyby (maślak sitarz – *Suillus bovinus*) z terenu północno-zachodniej Polski, zebrane jesienią 2005 roku w krótkim czasie z małego obszaru lasu przez przeszkoloną grupę osób. Zebrano około 50 kg grzybów. Grzyby oczyszczono ręcznie z pozostałości ściółki i gleby przy użyciu noży wykonanych ze stali nierdzewnej. Końce trzonków odcięto i odrzucono. Kapelusze i pozostałe części trzonków pocięto na kawałki i wysuszono w komorze suszącej stosowanej przez producentów grzybów suszonych (temperatura 25-60°C). Następnie susz zmielono w młynku wykonanym ze stali nierdzewnej i przesiano przez sito stalowe. Zebraną frakcję o średnicy ziarna poniżej 1 mm poddano homogenizacji i rozdozowano do słoików plastikowych wykonanych z poli(tereftalanu etylenu) – PET (próbki do badań). W celu zapewnienia trwałości materiał do badań poddano sterylizacji przez napromienianie wiązką elektronów w akceleratorze liniowym dawką 30 kGy.

Tak przygotowanego materiału użyto, po scharakteryzowaniu, do przeprowadzenia niniejszego badania biegłości. Próbki wysłano do 18 laboratoriów, które wyraziły chęć uczestnictwa w badaniu; 17 laboratoriów przysłało wyniki. Każde laboratorium uczestniczące w badaniu otrzymało próbkę o masie 20 g (lub większej na żądanie). Laboratoria poproszono o wykonanie oznaczeń za pomocą zazwyczaj stosowanych procedur i podanie wyników w przeliczeniu na suchą masę (rozdz. 2.2.1.). Ponadto w badaniu wzięło udział 5 laboratoriów referencyjnych, które wykonały oznaczenia będące podstawą wyznaczenia wartości przypisanych (odniesienia).

### 2.2. Charakterystyka materiału do badań

#### 2.2.1. Wyznaczanie suchej masy

Laboratoria poproszono o odniesienie wyników analizy do suchej masy, wyznaczonej zgodnie z zaproponowaną procedurą:



- Odważkę materiału należy suszyć w suszarce w temperaturze 50°C przez 24 godziny.
- Suchą masę materiału ( $m_s$ ) oblicza się na podstawie następującego wzoru:

$$m_s = \frac{m_p(100 - \%H_2O)}{100} \quad (1)$$

gdzie:  $m_p$  – masa powietrznie suchego materiału,  $\%H_2O$  – procentowa zawartość wody. Procedurę oznaczania zawartości wilgoci ustalono na podstawie analizy przebiegu krzywych desorpcji wody w wybranych temperaturach, tak aby niepewność związana z oznaczaniem suchej masy była możliwie najmniejsza. Niepewność standardowa oznaczania suchej masy wynosi 1%.

### 2.2.2. Badanie jednorodności

Badanie jednorodności wykonano zgodnie z metodą zalecaną przez normę ISO 13528:2005 [2]. Wyznaczano zawartość pierwiastków będących przedmiotem niniejszego badania w 10 losowo wybranych opakowaniach stosując metodę atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS). Z każdego opakowania do analizy pobierano próbkę, z której przygotowywano dwie podpróbki o masie 250 mg i wykonywano oznaczenie. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczano wartość średniej ogólnej ( $\bar{x}_r$ ), odchylenie standardowe średnich ( $S_x$ ), odchylenie standardowe powtarzalności ( $S_r$ ) i odchylenie standardowe międzypróbkowe ( $S_s$ ) korzystając z poniższych wzorów:

$$\bar{x}_r = \sum \bar{x}_r / g \quad (2)$$

$$\bar{x}_r = (x_{t,1} + x_{t,2}) / 2 \quad (3)$$

$$S_x = \sqrt{(\bar{x}_r - x_{sr})^2 / (g - 1)} \quad (4)$$

$$S_r = \sqrt{\sum (x_{t,1} - x_{t,2})^2 / (2g)} \quad (5)$$

$$S_s = \sqrt{S_x^2 - (S_r^2 / 2)} \quad (6)$$

gdzie:  $\bar{x}_r$  – średnia wyników dla danego opakowania;  $t$  – numer opakowania ( $t = 1, 2, \dots, g$ ),  $g$  – liczba próbek.

Przyjęto, że materiał jest dostatecznie homogeniczny, jeśli [2]:

$$S_s \leq 0,3 \hat{\sigma} \quad (7)$$

gdzie  $\hat{\sigma}$  oznacza wartość tarczową odchylenia standardowego dla potrzeb niniejszego badania (rozdz. 3.1.).

Uzyskane wyniki wykazały, że materiał jest homogeniczny dla próbek o masie co najmniej 250 mg dla wszystkich badanych pierwiastków.

### 2.2.3. Wyznaczanie wartości przypisanych (odniesienia)

W celu wyznaczenia wartości odniesienia stężeń badanych pierwiastków wykonano analizy próbek materiału do badań w kilku laboratoriach referencyjnych za pomocą różnych technik analitycznych. Wyniki przedstawiono w tabeli 1. Za wartości odniesienia przyjęto średnie odporne (mocne) wyników analiz wykonanych w kilku laboratoriach przy zastosowaniu co najmniej dwóch różnych technik analitycznych. Niepewności wartości odniesienia są wyznaczane jako kombinacja niepewności wyników podanych przez laboratoria referencyjne. Średnie i ich niepewności standardowe wyznaczano zgodnie z procedurą zalecaną w normie ISO 13528 i protokole UPAC [2,3].

Wyznaczone wartości przypisane i ich rozszerzone niepewności standardowe przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 1. Wyniki oznaczeń zawartości As, Cd, Cu, Hg, Pb, Se i Zn uzyskane przez laboratoria referencyjne.

Pierwiastek	Zawartość x [mg/kg]	u (k = 1) [mg/kg]	Metoda	Laboratorium
As	0,132	0,009	HG AAS	IBPRS
	0,339	0,022	HG-ICP-MS	WICHR
	0,359	0,034	INAA	ICHtJ
	0,421	0,034	INAA	ICHtJ
	0,51	-	ICP-MS	PIG
Cd	0,266	0,007	GF AAS	IBPRS
	0,276	0,015	ICP-MS	WICHR
	0,26	0,01	ICP-MS	PIG
	0,3	0,08	ICP-OES	PIG
Cu	8,91	0,08	FAAS	IBPRS
	7,47	0,30	ICP-MS	WICHR
	9,7	0,47	ICP-OES	PIG
	9,4	0,49	ICP-MS	PIG
Hg	0,160	0,0027	CV AAS	IBPRS
	0,192	0,0075	ICP-MS	WICHR
	0,140	0,005	CV AAS	ICHtJ
	0,188	-	CV AAS-AMA	PIG
Pb	0,461	0,011	GF AAS	IBPRS
	0,424	0,025	ICP-MS	WICHR
	0,59	0,06	ICP-MS	PIG
Se	1,988	0,07	HG AAS	IBPRS
	1,22	0,07	ICP-MS	WICHR
	1,49	0,07	ICP-MS	PIG
	1,35	0,08	HG AAS	ICHtJ
	1,39	0,015	RNAA definitywna	ICHtJ
	0,98	0,10	INAA	ICHtJ
Zn	61,62	1,0	FAAS	IBPRS
	61,0	2,85	ICP-MS	WICHR
	60,2	2,23	ICP-MS	PIG
	65,0	3,8	ICP-OES	PIG
	56,2	0,15	INAA	ICHtJ

Tabela 2. Wartości przypisane i ich rozszerzone niepewności standardowe.

Pierwiastek	Jednostka	Wartość przypisana ± niepewność*
As	mg/kg	0,344 ± 0,033
Cd	mg/kg	0,273 ± 0,093
Cu	mg/kg	9,12 ± 0,83
Hg	mg/kg	0,174 ± 0,018
Pb	mg/kg	0,476 ± 0,041
Se	mg/kg	1,37 ± 0,11
Zn	mg/kg	60,94 ± 4,62

\* rozszerzona niepewność standardowa U dla k = 2.

### 3. PROCEDURY ANALIZY STATYSTYCZNEJ

Ocenę liczbową wyników laboratorium stosowano, gdy wynik analizy podany przez laboratorium był wyższy od granicy detekcji. Do oceny stosowano wskaźnik  $z$  i liczbę  $E_n$  [1,2], przy czym ten drugi sposób tylko wówczas, gdy laboratorium podało oszacowanie niepewności. Ponadto przyjęto, że wynik laboratorium jest akceptowany, jeśli wartość odniesienia jest niższa od granicy detekcji osiągananej przez laboratorium. Każde laboratorium uczestniczące w badaniu otrzymało wraz z niniejszym raportem następujące informacje:

- kod laboratorium;
- uzyskane wartości wskaźnika  $z$  dla wyników oznaczania poszczególnych pierwiastków obliczone dla każdej stosowanej metody analitycznej;
- wartości liczby  $E_n$  obliczone, jeśli laboratorium podało niepewność wyniku.

#### 3.1. Wskaźnik $z$

Wartość wskaźnika  $z$  obliczano ze wzoru:

$$z = \frac{x_{\text{lab}} - x_{\text{ref}}}{\hat{\sigma}} \quad (8)$$

gdzie:  $x_{\text{lab}}$  – wynik laboratorium,  $x_{\text{ref}}$  – wartość odniesienia,  $\hat{\sigma}$  – wartość tarczowa odchylenia standardowego wyznaczona ze zmodyfikowanego równania krzywej Horwitza [2-4]:

$$\sigma = 0,02 c^{0,8495} \quad (9)$$

gdzie  $c$  oznacza stężenie wyrażone w jednostkach  $\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Obliczone wartości  $\hat{\sigma}$  wynoszą odpowiednio dla: As – 0,065, Cd – 0,053, Cu – 1,05, Hg – 0,036, Pb – 0,085, Se – 0,209, Zn – 5,25 mg/kg.

Tabela 3. Sposób interpretacji wartości wskaźnika  $z$ .

Wartość $z$	Ocena
$ z  \leq 2$	Wynik w sposób istotny nie różni się od wartości odniesienia
$2 <  z  < 3$	Wynik wątpliwy (Nie można stwierdzić, czy wynik istotnie różni się od wartości odniesienia, czy też nie)
$ z  \geq 3$	Wynik laboratorium istotnie różni się od wartości odniesienia

Ocenę wartości wskaźnika  $z$  podano w tabeli 3.

Wartość  $|z| < 3$  ustalono jako poziom akceptacji wyniku laboratorium w tym badaniu.

#### 3.2. Liczby $E_n$

Wartość liczb  $E_n$  obliczano ze wzoru:

$$E_n = \frac{x_{\text{lab}} - x_{\text{ref}}}{\sqrt{U_{\text{lab}}^2 + U_{\text{ref}}^2}} \quad (10)$$

gdzie  $U$  oznacza rozszerzone niepewności standardowe ( $k = 2$ ).

Przyjęto następującą ocenę wartości liczb  $E_n$ :

- $|E_n| \leq 1$  – wynik akceptowany,
- $|E_n| > 1$  – wynik niezadowolający.

#### 4. WYNIKI

Laboratoria biorące udział w niniejszym porównaniu międzylaboratoryjnym przekazały koordynatorowi wyniki pojedynczych oznaczeń. Wyniki te stanowiły podstawę do obliczenia

Tabela 4. Wyniki oznaczania zawartości As, Cd i Hg: średnia i podana przez laboratorium niepewność standardowa złożona ( $k = 1$ ) [mg/kg] oraz stosowane metody.

Kod lab.	As		Cd		Cu	
	wynik $x \pm u$	metoda	wynik $x \pm u$	metoda	wynik $x \pm u$	metoda
1	0,56 ± 0,11	GF AAS	0,202 ± 0,030	FAAS	7,2 ± 0,7	FAAS
2	0,35 ± 0,006	HG AAS	0,24 ± 0,006	AAS	8,9 ± 0,09	AAS
3	0,38 ± 0,06	HG AAS	0,238 ± 0,027	FAAS	8,90 ± 0,46	FAAS
4			0,211 ± 0,011	GF AAS		
5			0,2232 ± 0,0411	GF AAS	8,276 ± 1,192	FAAS
6	0,417	własna	0,303	AAS		
7						
8	0,347 ± 0,110	ICP-OES	0,237 ± 0,020	ICP-OES	8,411 ± 0,983	ICP-OES
9	0,088 ± 0,008	HG AAS	0,236 ± 0,024	GF AAS	8,09 ± 0,47	AAS
10	1,10 ± 0,07	ICP-OES	0,218 ± 0,004	ICP-OES	7,75 ± 0,20	ICP-OES
11			0,237 ± 0,003	FAAS		
12			0,209 ± 0,023	GF AAS	8,28 ± 0,61	FAAS
14	0,44 ± 0,058	ICP-OES	0,216 ± 0,018	ICP-OES	9,17 ± 0,71	ICP-OES
15	< 0,1	GF AAS	0,271 ± 0,15	GF AAS	9,14 ± 1,3	FAAS
16	0,342 ± 0,009	HG AAS	0,249 ± 0,014	PZH	7,74 ± 0,205	PZH
17			0,201	ICP-OES	9,9	ICP-OES
18			0,268 ± 0,061	ICP-OES	11,2 ± 1,3	ICP-OES
19			0,323 ± 0,040	GF AAS	6,964 ± 0,92	ICP-OES

Tabela 5. Wyniki oznaczania zawartości Hg, Pb i Se: średnia i podana przez laboratorium niepewność standardowa złożona ( $k = 1$ ) [mg/kg] oraz stosowane metody.

Kod lab.	Hg		Pb		Se	
	wynik $x \pm u$	metoda	wynik $x \pm u$	metoda	wynik $x \pm u$	metoda
1	0,181 ± 0,032	CV AAS-AMA	0,42 ± 0,08	FAAS		
2	0,14 ± 0,003	CV AAS	0,54 ± 0,018	AAS		
3	0,177 ± 0,021	CV AAS	0,45 ± 0,06	FAAS		
4			0,489 ± 0,032	GF AAS		
5	0,1668 ± 0,0177	CV AAS	0,4463 ± 0,0567	GF AAS		
6	0,208	własna	0,573	AAS		
7						
8	0,161 ± 0,018	CV AAS-AMA	0,706 ± 0,217	ICP-OES	1,434 ± 0,148	ICP-OES
9	0,130 ± 0,005	CV AAS	0,535 ± 0,077	GF AAS		
10	0,171 ± 0,010	CV AAS	0,54 ± 0,05	ICP-OES	1,14 ± 0,10	ICP-OES
11	0,159 ± 0,002	CV AAS	0,470 ± 0,014	FAAS		
12			0,515 ± 0,046	GF AAS		
14	0,176 ± 0,006	CV AAS-AMA	0,55 ± 0,050	ICP-OES	1,67	ICP-OES
15	< 0,02	CV AAS	0,500 ± 0,1	GF AAS		
16	0,120 ± 0,033	CV AAS	0,55 ± 0,029	PZH		
17			0,95	ICP-OES		
18			< 1	ICP-OES		
19	0,152 ± 0,0069	CV AAS	0,534 ± 0,068	GF AAS	0,247 ± 0,054	GF AAS

wartości średniej laboratoryjnej, którą stosowano do obliczeń statystycznych i oceny biegłości laboratoriów. W dalszej części niniejszego raportu termin wynik laboratorium należy rozumieć jako średnią laboratoryjną.

Wyniki uzyskane przez laboratoria uczestniczące w badaniu przedstawiono w tabelach 4-6.

Tabela 6. Wyniki oznaczania zawartości Zn: średnia i podana przez laboratorium niepewność standardowa złożona ( $k = 1$ ) [mg/kg] oraz stosowane metody.

Kod laboratorium	Zn	
	wynik $x \pm u$	metoda
1	62,2 ± 12,4	FAAS
2	65,2 ± 0,14	AAS
3	64,96 ± 4,81	FAAS
4		
5	62,039 ± 7,383	FAAS
6		
7		
8	67,64 ± 3,43	ICP-OES
9	63,5 ± 6,4	AAS
10	60,0 ± 1,5	ICP-OES
11		
12	64,56 ± 4,65	FAAS
14	62,76	ICP-OES
15	63,2 ± 4,1	FAAS
16	55,5 ± 0,965	PZH
17	56,8	ICP-OES
18	67,8 ± 8,1	ICP-OES
19	55,53 ± 5,4	ICP-OES

## 5. OMÓWIENIE WYNIKÓW

W tabeli 7 przedstawiono dane dotyczące liczby laboratoriów oznaczających poszczególne pierwiastki, liczby stosowanych metod i liczby wyników zadowolających.

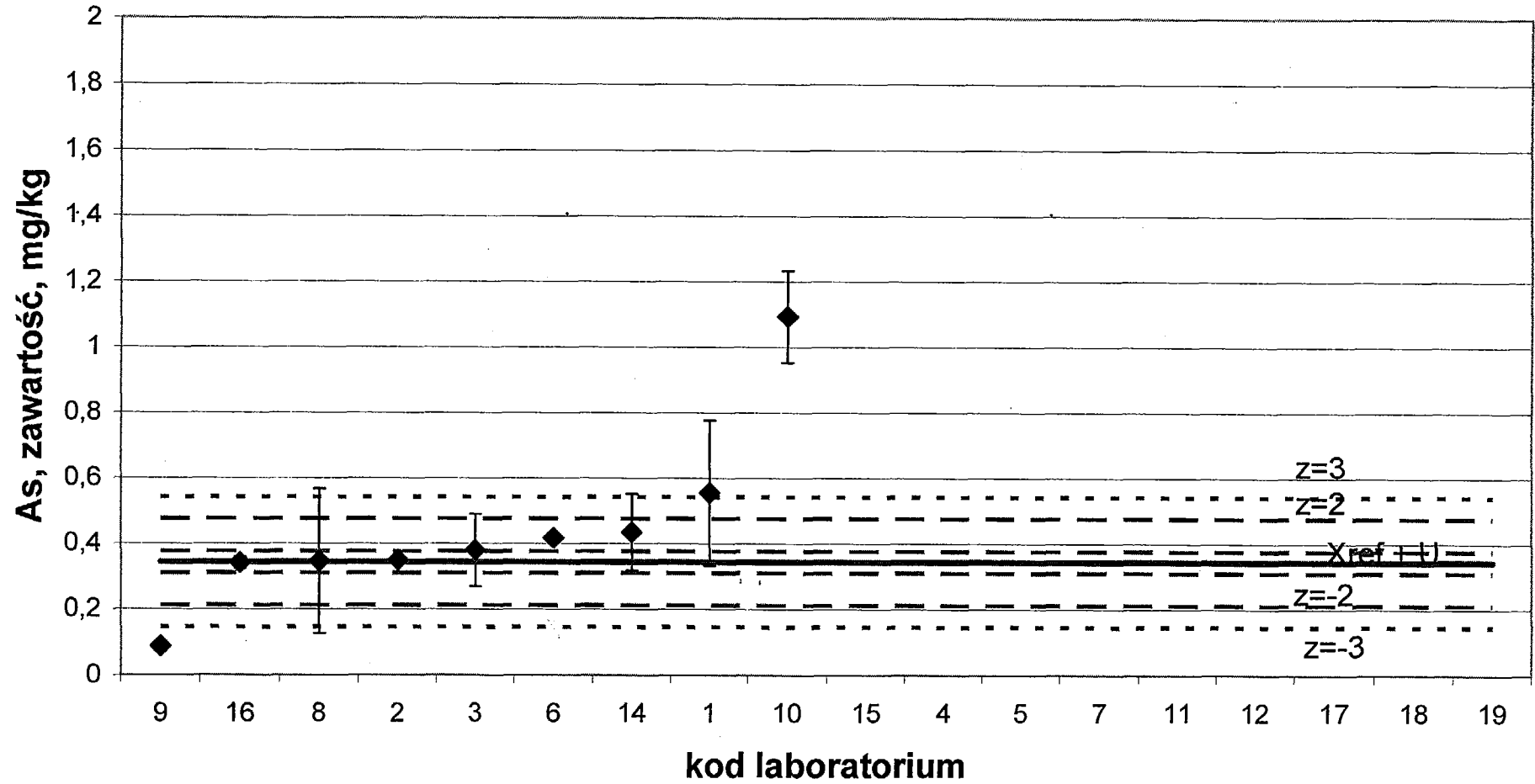
W kolumnie VIII tej tabeli przedstawiono sumaryczną liczbę wyników laboratoryjnych zaakceptowanych na podstawie uzyskanych wartości wskaźnika  $z$ , biorąc pod uwagę także granice wykrywalności podane przez laboratoria ( $L_d$ ). Porównując tę liczbę z liczbą wyników przysłanych przez laboratoria (kolumna II) można stwierdzić, że znakomita większość wyników laboratoriów jest satysfakcjonująca. Największe trudności miały laboratoria z oznaczaniem Se (75% wyników zadowolających) i As (70% wyników zadowolających). W przypadku Cd, Cu, Hg i Zn liczba wyników zadowolających wynosi 100%, a Pb – 94% (tabela 8).

Wyniki laboratoriów wraz z uzyskanymi przez nie wartościami wskaźnika  $z$  przedstawiono na rys.1-7.

W tabeli 9 podano informacje o metodach stosowanych przez laboratoria, a w tabeli 10 – liczbę wyników uzyskanych daną metodą i liczbę wyników zadowolających.

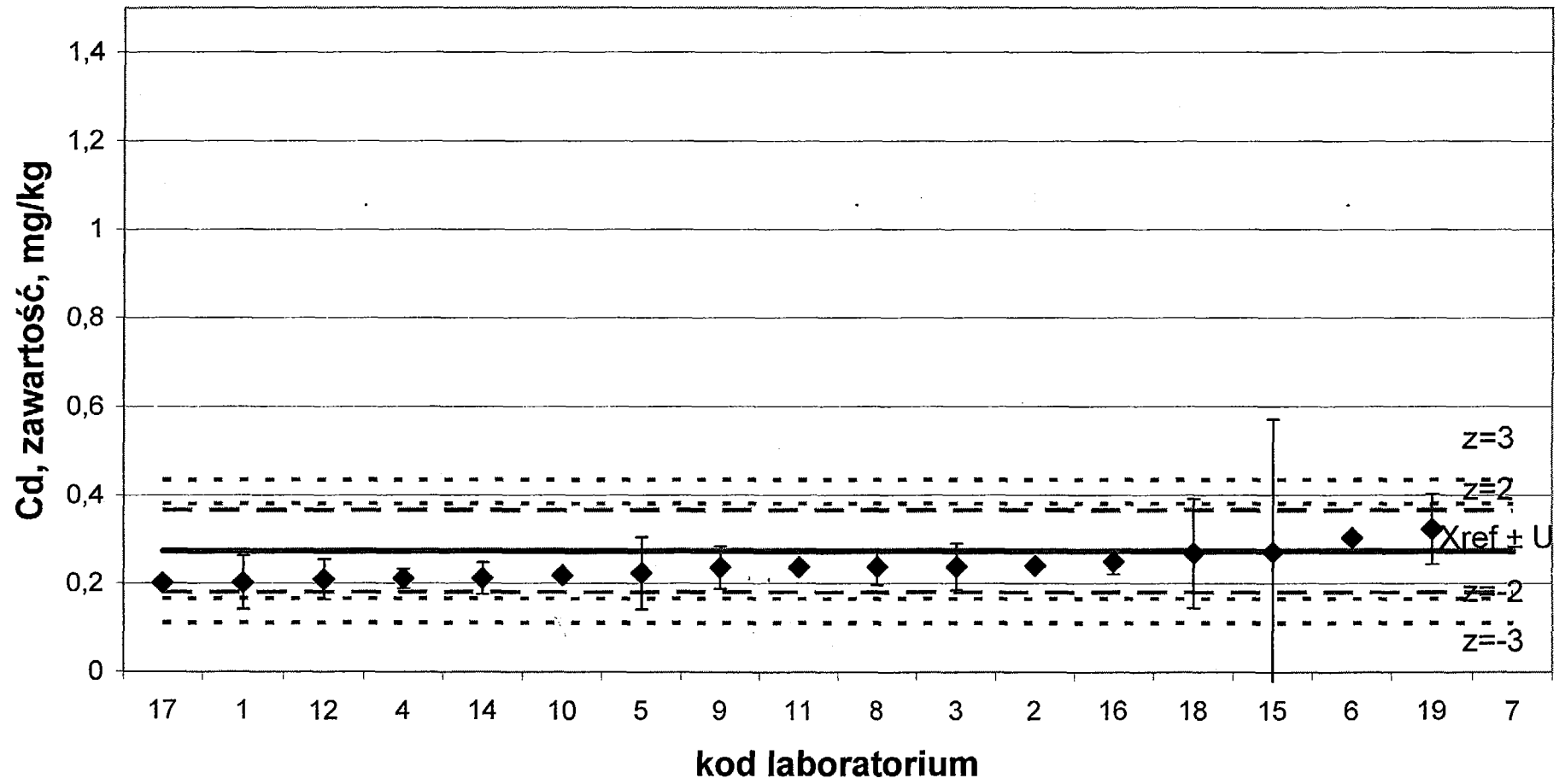
Na podstawie danych zawartych w tabeli 10 można stwierdzić, że nie obserwuje się istotnych różnic między wynikami otrzymanymi różnymi metodami.

**Badanie biegłości ROŚLINY 6**  
**Test z**



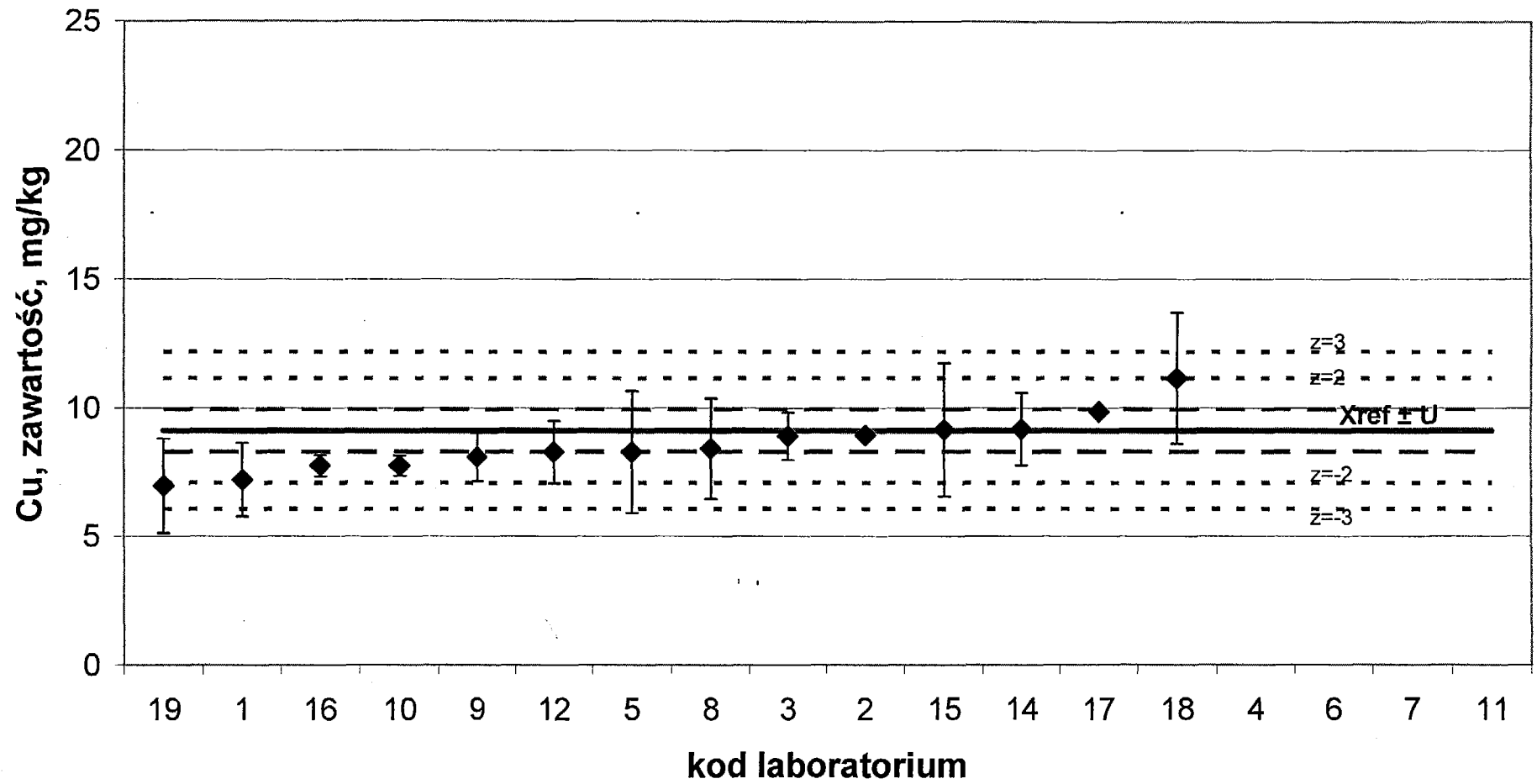
Rys.1.

**Badania biegłości ROŚLINY 6**  
**Test z**



Rys.2.

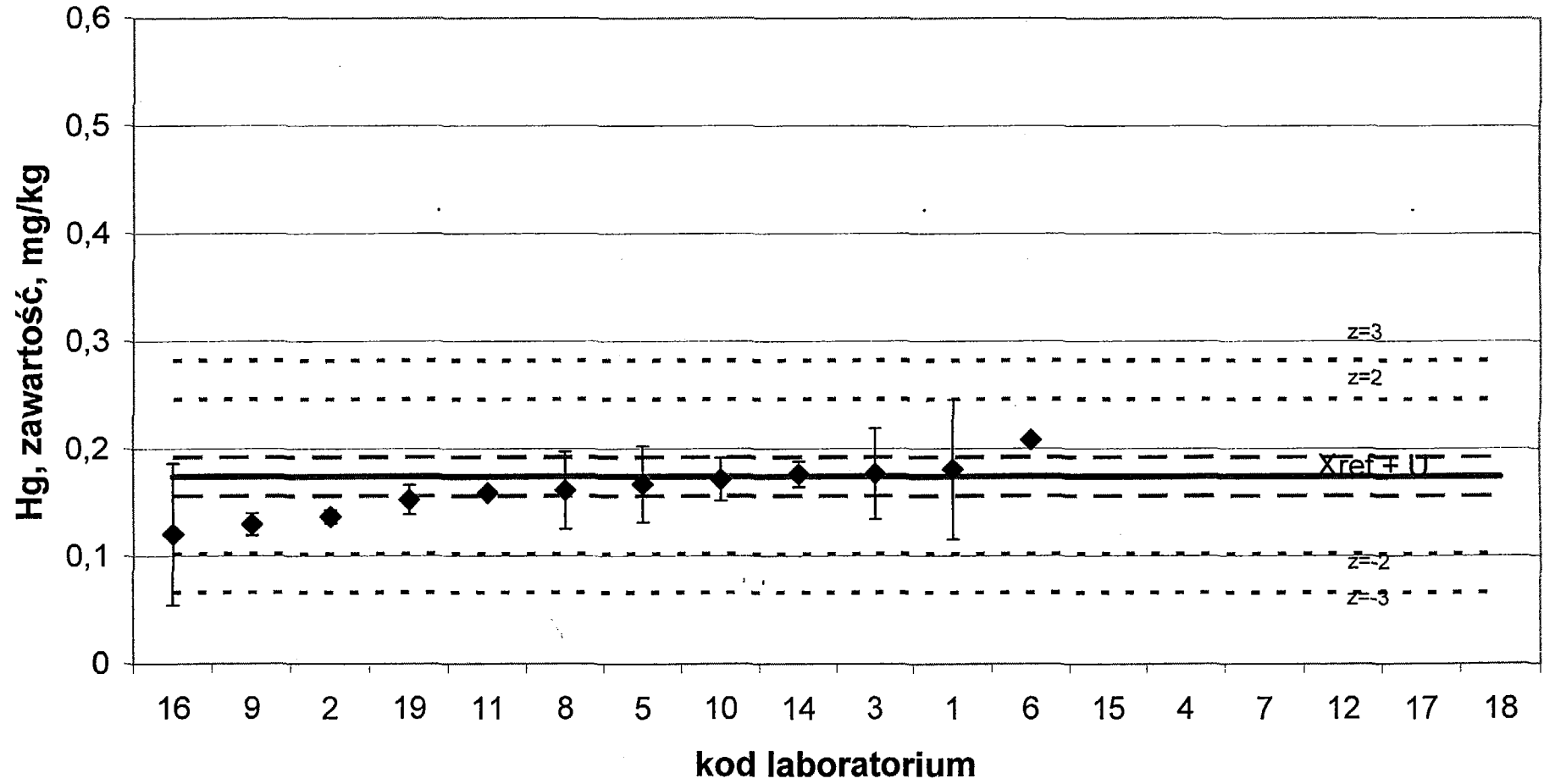
**Badanie biegłości ROŚLINY 6**  
**Test z**



Rys.3.

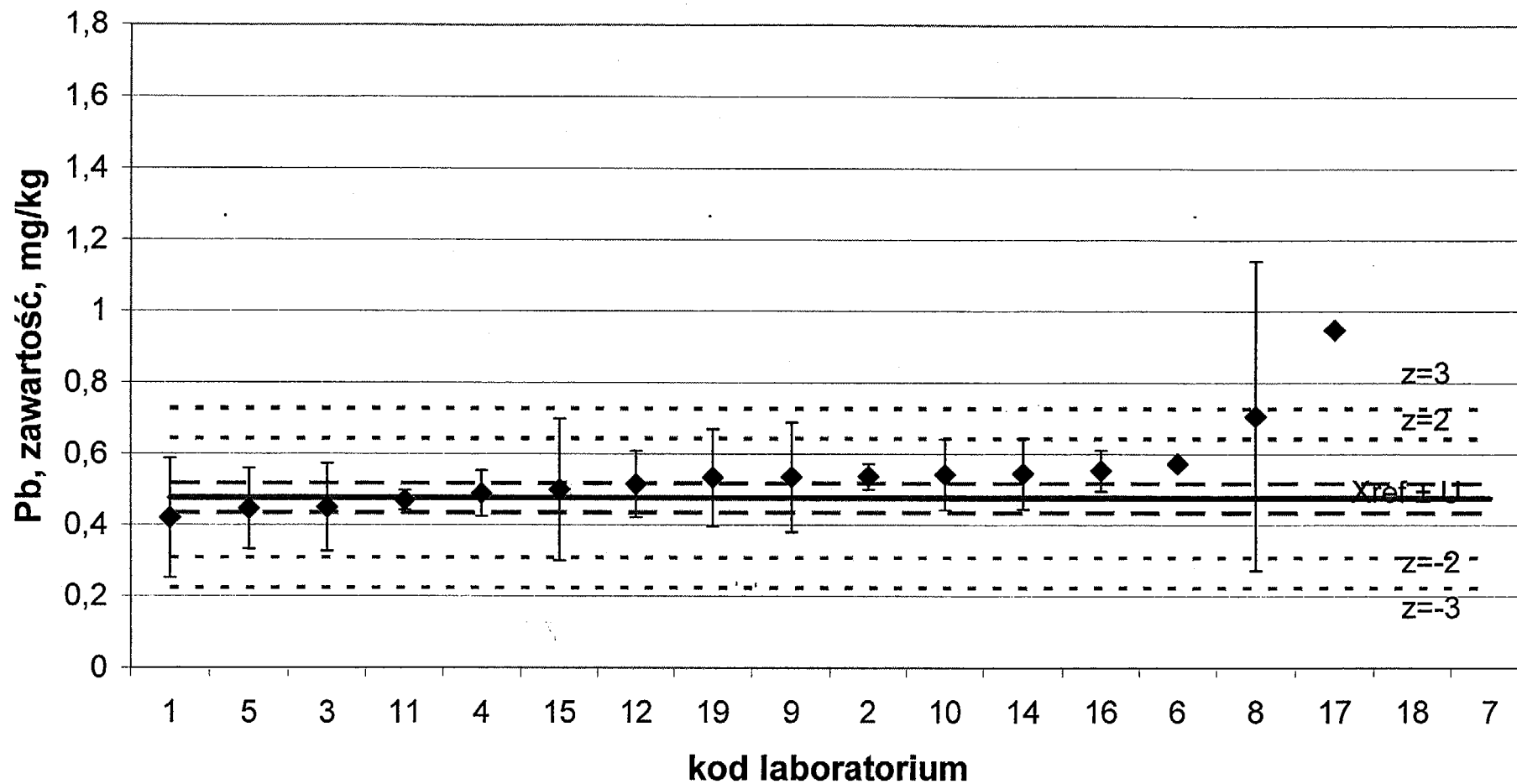


Badanie biegłości ROŚLINY 6  
Test z



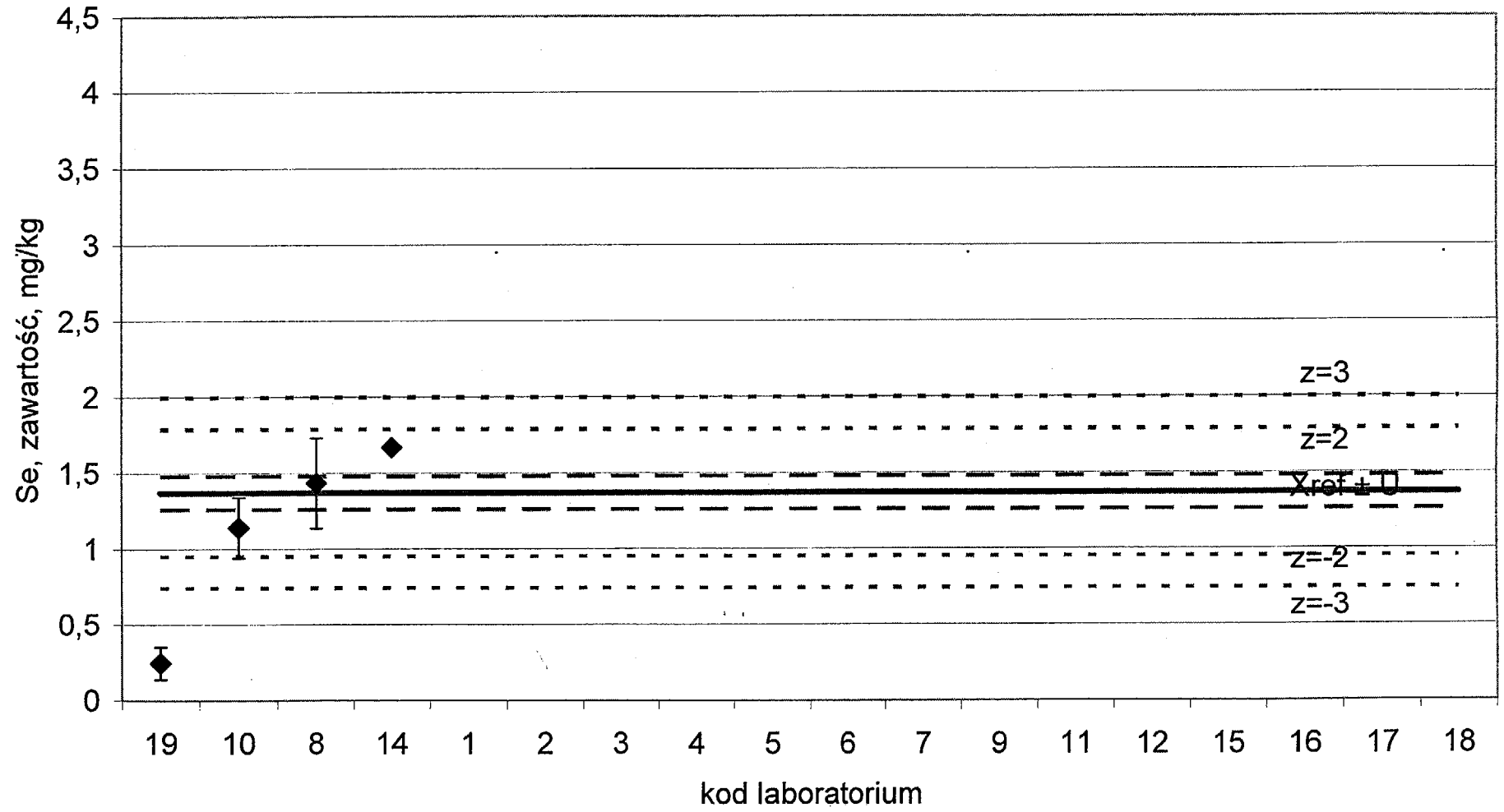
Rys.4.

# Badanie biegłości ROŚLINY 6 Test z



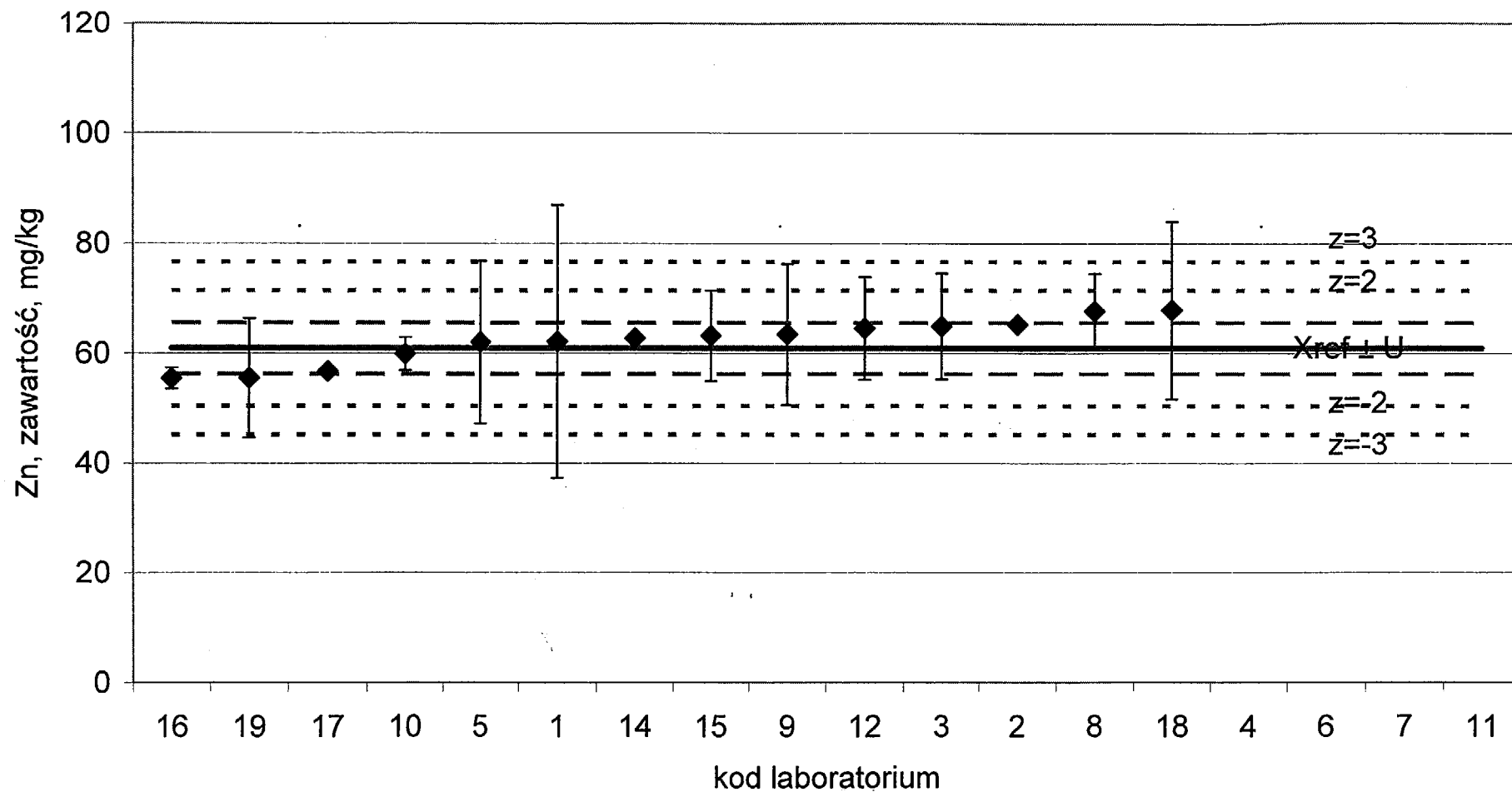
Rys.5.

# Badanie biegłości ROŚLINY 6



Rys.6.

Badanie biegłości ROŚLINY 6  
Test z



Rys.7.

Tabela 7. Liczba laboratoriów oznaczających poszczególne pierwiastki, liczba stosowanych metod i liczba wyników zadowolających.

Pierwiastek	Liczba laboratoriów	Liczba stosowanych metod	Wskaźnik z				Liczba wyników zaakceptowanych z + L <sub>d</sub>	Liczba laboratoriów podających niepewność	Liczba wyników  E <sub>n</sub>   ≤ 1
			Liczba wyników (laboratoriów)						
			zadowolających  z  ≤ 2	wątpliwych 2 <  z  < 3	niezadowolających  z  ≥ 3	akceptowanych  z  < 3			
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
As	10	4	6	-	3	6	7	9	6
Cd	17	4	17	-	-	17	17	15	15
Cu	14	3	13	1	-	14	14	13	9
Hg	13	3	12	-	-	12	13	12	9
Pb	17	4	14	1	1	15	16	14	12
Se	4	2	3	-	1	3	3	3	2
Zn	14	4	14	-	-	14	14	12	11

Tabela 8. Procentowa wartość wyników zadowolających.

Pierwiastek	Liczba wyników laboratoriów	Liczba wyników zaakceptowanych z + L <sub>d</sub> [%]
As	10	70
Cd	17	100
Cu	14	100
Hg	13	100
Pb	17	94
Se	4	75
Zn	14	100

Tabela 9. Metody stosowane przez laboratoria biorące udział w badaniu biegłości.

Pierwiastek	Stosowane metody
As	GF AAS, HG AAS, ICP-OES, własna
Cd	GF AAS, ICP-OES, FAAS, własna
Cu	ICP-OES, ICP-OES, FAAS, własna
Hg	CV AAS, CV AAS-AMA, własna
Pb	FAAS, GF AAS, ICP-OES, własna
Se	ICP-OES, GF AAS
Zn	FAAS, GF AAS, ICP-OES, własna

Tabela 10. Stosowane metody, liczba wyników otrzymanych daną metodą i liczba wyników zadowalających.

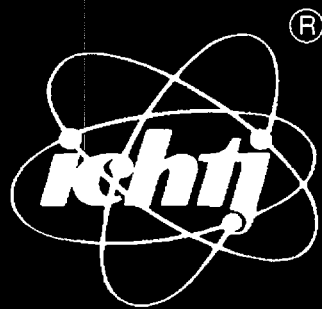
Pierwiastek	FAAS		HG AAS		GF AAS		CV AAS		ICP-OES	
	n <sub>ogółem</sub>	n <sub>zaakcept</sub>	n <sub>ogółem</sub>	n <sub>zaakcept</sub>	n <sub>ogółem</sub>	n <sub>zaakcept</sub>	n <sub>ogółem</sub>	n <sub>zaakcept</sub>	n <sub>ogółem</sub>	n <sub>zaakcept</sub>
As	-	-	4	3	2	1	-	-	2	2
Cd	5	5	-	-	7	7	-	-	5	5
Cu	7	7	-	-	-	-	-	-	6	5
Hg	-	-	-	-	-	-	12	12	-	-
Pb	5	5	-	-	6	6	-	-	5	4
Se	-	-	-	-	1	0	-	-	3	3
Zn	8	8	-	-	2	2	-	-	6	6

## LITERATURA

- [1]. Przewodnik ISO/IEC 43-1 Badanie biegłości poprzez porównania międzylaboratoryjne. Część 1. Projektowanie i realizacja programów badania biegłości. PKN, Warszawa 2004.
- [2]. ISO 13528:2005 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- [3]. Thompson M., Ellison S.L.R., Wood R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem., 78, 1, 145-196 (2006).
- [4]. Thompson M.: Analyst, 125, 385-386 (2000).

## Wykaz zastosowanych skrótów

AAS	– <i>atomowa spektrometria absorpcyjna</i>
CV AAS	– <i>atomowa spektrometria absorpcyjna metodą zimnych par</i>
CV AAS-AMA	– <i>atomowa spektrometria absorpcyjna metodą zimnych par z użyciem aparatu AMA 254</i>
FAAS	– <i>plamieniowa atomowa spektrometria absorpcyjna</i>
GF AAS	– <i>atomowa spektrometria absorpcyjna ze wzbudzeniem elektrotermicznym</i>
HG AAS	– <i>atomowa spektrometria absorpcyjna z generacją wodorków</i>
IBPRS	– <i>Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego</i>
ICHTJ	– <i>Instytut Chemii i Techniki Jądrowej</i>
ICP-MS	– <i>spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej</i>
ICP-OES	– <i>atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej</i>
INAA	– <i>instrumentalna neutronowa analiza aktywacyjna</i>
RNAA	– <i>radiochemiczna neutronowa analiza aktywacyjna</i>
PIG	– <i>Państwowy Instytut Geologiczny</i>
PZH	– <i>Państwowy Zakład Higieny</i>
WICHR	– <i>Wojskowy Instytut Chemii i Radiometrii</i>



**INSTYTUT CHEMII  
I TECHNIKI JĄDROWEJ  
INSTITUTE OF NUCLEAR  
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

**Dorodna 16, 03-195 Warszawa, Poland  
tel.: (+48 22) 811 06 56, fax: (+48 22) 811 15 32,  
e-mail: [sekdyrn@orange.ichtj.waw.pl](mailto:sekdyrn@orange.ichtj.waw.pl)**