

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

Wydział Chemiczny

Rozprawa doktorska

**Badania nad opracowaniem nowych certyfikowanych
materiałów odniesienia dla wybranych produktów
przemysłu krzemowego**

Mgr Justyna Kostrzewa

Promotor: dr hab. inż. Agata Jakóbiak – Kolon, prof. Politechniki Śląskiej

Opiekun pomocniczy: dr inż. Tadeusz Gorewoda

Gliwice, 2024

*Pragnę serdecznie podziękować osobom, które przyczyniły się do powstania tej pracy, a w szczególności promotor **dr hab. inż. Agacie Jakóbiak – Kolon, prof. PŚ** oraz **dr inż. Tadeuszowi Gorewodzie** za ogromną życzliwość, cierpliwość i nieustanne motywowanie oraz wszelką pomoc udzieloną w trakcie realizacji niniejszej pracy*

Pracę dedykuję moim Rodzicom

I.	Wykaz stosowanych skrótów	4
II.	Streszczenie.....	5
III.	Wstęp	7
IV.	Cel i zakres pracy.....	9
V.	Rozwiązania analityczne i materiały odniesienia w przemyśle krzemowym – przegląd literaturowy.....	11
1.	Metody analiz stosowane w oznaczaniu składu pierwiastkowego materiałów krzemowych – charakterystyka rozwiązań	11
2.	Certyfikowane materiały odniesienia używane w przemyśle krzemowym oraz wymagania systemów jakości.....	16
VI.	Opis prac laboratoryjnych	17
1.	Nowe certyfikowane materiały odniesienia dla krzemu, stopu żelazokrzemu magnezowego i pyłu krzemionkowego.....	17
1.1	Opracowanie i walidacja metod analitycznych wykorzystywanych w procesie wytwarzania materiałów przeznaczonych na CRM-y.....	17
1.1.1.	Technika optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES)	22
1.1.2.	Technika fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WDXRF).....	30
1.1.3.	Analiza elementarna z detekcją w podczerwieni (IR).....	39
1.2.	Wytworzenie trzech materiałów przeznaczonych na CRM-y.....	41
1.3.	Badania stabilności.....	50
1.4.	Badania jednorodności	68
1.5.	Charakteryzowanie	75
1.6.	Działania w systemie jakości ISO 17034	99
2.	Nowe rozwiązania analityczne w charakteryzowaniu materiałów krzemowych.....	100
2.1.	Wytwarzanie materiałów kalibracyjnych dla techniki XRF.....	100
2.2.	Preparatyka próbek materiałów krzemowych z wzorcem wewnętrznym	105
2.2.1.	Wzorec wewnętrzny w technice XRF	105
2.2.2.	Zastosowanie wzorca wewnętrznego w preparatyce próbek krzemowych ...	106
2.3.	Zastosowanie techniki cienkiej warstwy w analizie XRF materiałów krzemowych	119
2.3.1.	Technika cienkiej warstwy – wstęp teoretyczny	119
2.3.2.	Zastosowanie techniki cienkiej warstwy w analizie stopu FSM.....	122
VII.	Opis prac wdrożeniowych	127
VIII.	Podsumowanie i Wnioski	135
IX.	Bibliografia	139
X.	Wykaz dorobku naukowego.....	145

I. Wykaz stosowanych skrótów

CRM – certyfikowany materiał odniesienia

ICP-OES – optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej

XRF – fluorescencyjna spektrometria rentgenowska

IS – wzorzec wewnętrzny

AAS – atomowa spektrometria absorpcyjna

CAGR – średnia roczna stopa wzrostu lub inaczej skumulowany roczny wskaźnik wzrostu

FSM – stop żelazokrzemu magnezowego

RMS – resztkowe odchylenie standardowe

WDXRF – technika fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali

TXRF – technika fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej całkowitego odbicia

IR – analiza elementarna z detekcją w podczerwieni

PC – licznik proporcjonalno-przepływowy

SC – licznik scyntylicyjny

LOI – straty przy prażeniu

s – odchylenie standardowe

RSD – względne odchylenie standardowe

CV – współczynnik zmienności

R – odzysk

U – niepewność rozszerzona, $k = 2$

u – niepewność standardowa

$u_{wzgl.}$ – standardowa niepewność względna

\bar{x} – średnia arytmetyczna

X_{CRM} – wartość mezurandu certyfikowana (wartość, która została przyjęta po procesie charakteryzowania jako certyfikowana)

x_{mon} – wartość mezurandu uzyskana w analizie

u_{mon} – niepewność standardowa metody analitycznej stosowanej w badaniu

u_{CRM} – niepewność standardowa wartości certyfikowanej

u_{stab} – niepewność standardowa stabilności długoterminowej

u_{trans} – niepewność standardowa stabilności krótkoterminowej (transportowej)

u_h – niepewność standardowa jednorodności

u_{char} – niepewność standardowa wartości właściwości

U_{CRM} – niepewność rozszerzona wartości certyfikowanej

X_i – średnia dla wyników uzyskanych z danego laboratorium

II. Streszczenie

Celem doktoratu wdrożeniowego było opracowanie, wytworzenie i wdrożenie trzech certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM): pyłu krzemionkowego, krzemu oraz stopu żelazokrzemu magnezowego (FSM). Niniejsza dysertacja zawiera opis kolejno wykonanych działań, prowadzących do realizacji tego celu. W części teoretycznej pracy dokonano przeglądu literatury dotyczącej metod analitycznych stosowanych do określania składu pierwiastkowego materiałów krzemowych oraz rynku wzorców krzemowych. W części doświadczalnej opisano kolejne etapy opracowywania nowych CRM-ów. Obejmowało to przygotowanie materiałów kandydackich na CRM-y poprzez ich mieszanie, ujednorodnienie i rozdział na finalne jednostki. W ramach pracy opracowano także procedury analityczne dla badań wstępnych, stabilności, jednorodności oraz charakteryzowania materiałów przeznaczonych na CRM-y. Wykorzystano różne techniki analityczne, takie jak: ICP-OES, XRF oraz analiza elementarna z detekcją w podczerwieni. Jednocześnie zbadano różne sposoby preparatyki próbek materiałów krzemowych: roztwarzanie kwasowe w układzie otwartym, roztwarzanie mikrofalowe, stapianie do postaci pereł boranowych, a także prasowanie do postaci pastylek. Wyznaczone parametry walidacyjne potwierdziły przydatność opracowanych metod do stosowania w poszczególnych procesach oraz do zastosowania w analizach usługowych. Dalsze badania pozwoliły stwierdzić stabilność krótko- i długoterminową wszystkich trzech materiałów, a statystyczna ocena wyników potwierdziła pomijalną wielkość niepewności wynikającą z tych parametrów. Przeprowadzono także badania jednorodności, połączone ze statystyczną oceną wyników i wyznaczeniem niepewności wynikającej z niejednorodności materiałów, która spełniła oczekiwane kryteria i potwierdziła skuteczność przeprowadzonych operacji ujednorodniania. Kolejny proces – charakteryzowanie - oparto o wyniki uzyskane przez sieć kompetentnych laboratoriów, z zastosowaniem różnych technik analitycznych. Ta strategia badawcza doprowadziła do wyznaczenia ostatecznych wartości certyfikowanych oraz towarzyszących im niepewności rozszerzonych. W ramach działań mających wspierać analizę XRF materiałów krzemowych, sprawdzono możliwość zastosowania dodatku wzorca wewnętrznego do korekt efektów uziarnienia w analizie pastylek. Zaobserwowano przy tym pozytywny wpływ na precyzję krzywych kalibracyjnych w pyłe krzemionkowym oraz w stopie FSM. Dla materiału FSM sprawdzono także możliwość zastosowania preparatyki próbek w postaci cienkiej warstwy do oznaczania Fe, Ca, Mg, Al i Mn. Kalibrację spektrometru przeprowadzono w oparciu o wzorce syntetyczne, co jest dużą zaletą w przypadku braku komercyjnie dostępnych wzorców stałych. Przeprowadzono także próby pirometalurgicznego wytworzenia materiałów kalibracyjnych dla krzemu, których rezultaty były niezadowalające, ale sama metodyka wykazuje potencjał i będzie rozwijana w kolejnych latach. Aspekt wdrożeniowy doktoratu obejmował działania związane z wprowadzeniem nowych wzorców w zakres akredytacji ISO 17034, działania promocyjne m.in. w międzynarodowej sieci dystrybucji oraz opracowanie niezbędnej dokumentacji do sprzedaży nowych CRM-ów.

Prace w ramach realizowanego doktoratu wdrożeniowego zostały zakończone wdrożeniem opracowanych CRM-ów do oferty komercyjnej Łukasiewicz-IMN dla rynku międzynarodowego oraz wdrożeniem opracowanych procedur analitycznych w celu świadczenia usług analiz materiałów krzemowych na zasadach komercyjnych.

The aim of the implementation doctorate was to develop, produce and implement three certified reference materials (CRM): silica fume, silicon and magnesium ferrosilicon alloy (FSM). This dissertation describes the successive actions taken to achieve this goal. The theoretical part of the work reviews the literature on analytical methods used to determine the elemental composition of silicon materials and the market for silicon standards. The experimental part describes the successive stages of developing new CRMs. This included the preparation of candidate materials for CRMs by mixing, homogenizing and separating them into final units. The work also developed analytical procedures for preliminary, stability, homogeneity and characterization tests of materials intended for CRMs. Various analytical techniques were used, such as: ICP-OES, XRF and elemental analysis with infrared detection. At the same time, various methods of preparing silicon material samples were investigated: acid digestion in an open system, microwave digestion, fusion to form borate beads, and pressing to form pellets. The determined validation parameters confirmed the suitability of the developed methods for use in individual processes and for use in commercial analyses. Further studies allowed to determine the short- and long-term stability of all three materials, and the statistical evaluation of the results confirmed the negligible uncertainty resulting from these parameters. Homogeneity tests were also carried out, combined with the statistical evaluation of the results and the determination of the uncertainty resulting from the inhomogeneity of the materials, which met the expected criteria and confirmed the effectiveness of the homogenization operations. The next process - characterization - was based on the results obtained by a network of competent laboratories, using various analytical techniques. This research strategy led to the determination of the final certified values and the accompanying expanded uncertainties. As part of the activities aimed at supporting the XRF analysis of silicon materials, the possibility of using an internal standard addition for grain size corrections in the analysis of pellets was tested. A positive effect was observed on the precision of the calibration curves for silica fume and for the FSM alloy. For the FSM material, the possibility of using sample preparation in the form of a thin layer for the determination of Fe, Ca, Mg, Al and Mn was also tested. The spectrometer was calibrated based on synthetic standards, which is a great advantage in the absence of commercially available solid standards. Pyrometallurgical tests of calibration materials for silicon were also carried out, the results of which were unsatisfactory, but the methodology itself shows potential and will be developed in the coming years. The implementation aspect of the doctoral thesis included activities related to the introduction of new standards into the scope of ISO 17034 accreditation, promotional activities, among others in the international distribution network and development of the necessary documentation for the sale of new CRMs.

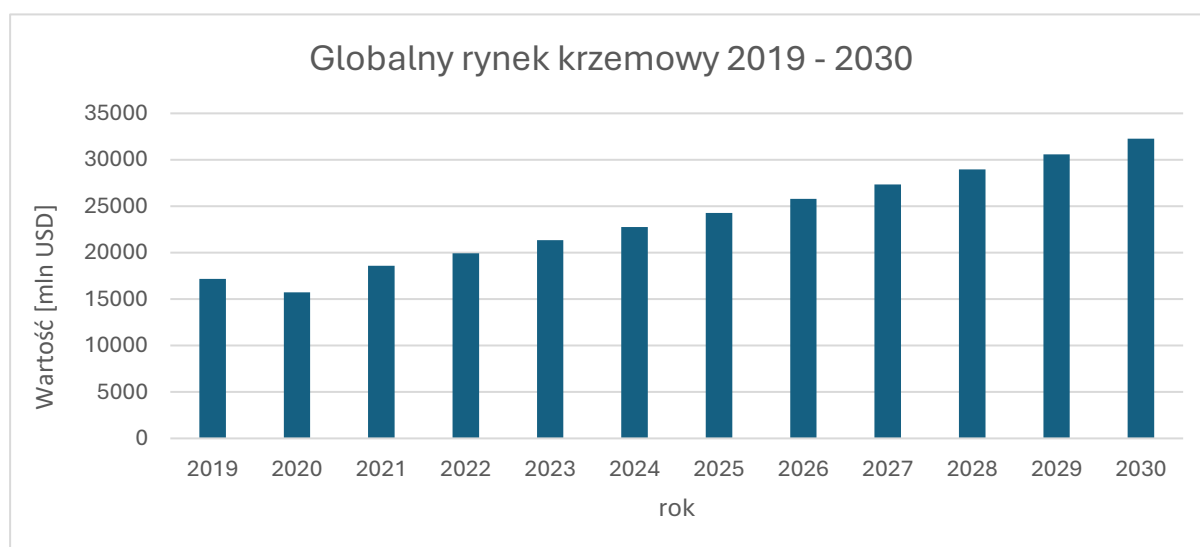
The work within the implementation doctorate was completed by implementing the developed CRMs into the commercial offer of Łukasiewicz-IMN for the international market and implementing the developed analytical procedures to provide silicon material analysis services on commercial rules.

III. Wstęp

Certyfikowane materiały odniesienia (ang. Certified Reference Materials; CRM) to nierozłączny element analizy składu chemicznego we współczesnej kontroli jakości surowców i produktów. Zgodnie z definicją są to materiały odniesienia, których jedna lub wiele właściwości zostało scharakteryzowanych przez metrologicznie uznaną procedurę, któremu towarzyszy świadectwo określające wartość dla wyszczególnionych właściwości, związaną z nią niepewność oraz stwierdzające zachowanie metrologicznej spójności pomiarowej [1]. Ich obecność w praktyce laboratoryjnej w dużej mierze wynika z konieczności wykazania ilościowego i/lub jakościowego powiązania fizycznego zjawiska, którego zmienność odczytuje aparatura analityczna z rzeczywistymi właściwościami analizowanych próbek. Innym niepomijalnym w tym obszarze trendem ostatnich dekad jest zwiększenie wykorzystania wielopierwiastkowych technik instrumentalnych z możliwie największym uproszczeniem i skróceniem etapu przygotowania próbek. Wynika to bezpośrednio z potrzeby uzyskiwania wyników w możliwie najkrótszym czasie oraz pożądanej eliminacji dodatkowych etapów w metodzie analitycznej, stanowiących potencjalne źródło dodatkowych błędów (kontaminacja próbki, strata analitu). Bezpośredni pomiar próbki, poddanej niewielkiej obróbce, zajmuje zazwyczaj kilkanaście minut, podczas gdy w technikach roztworowych czas analizy silnie zależy od etapu roztwarzania i może wynosić od kilkudziesięciu minut do nawet dwóch dni. W przypadku procesów przemysłowych i rozliczeń materiałowych czas jest szczególnie istotny. Z jednej strony technolodzy kierujący procesami produkcyjnymi potrzebują informacji o składzie wytworzonego materiału, żeby w odpowiednim momencie przerwać proces, z drugiej pożądane jest bardzo szybkie finansowe rozliczenie z dostawcami surowców i odbiorcami produktów. Dodatkowo zastąpienie metod roztworowych metodami bezpośredniego pomiaru z próbki eliminuje konieczność zakupu drogich odczynników wysokiej czystości (np. kwasy mineralne) oraz powstawania odpadów ciekłych (najczęściej o charakterze kwaśnym), których utylizacja jest droga, podczas gdy zmierzoną bezpośrednio próbkę można zawrócić do procesu technologicznego. Zastosowanie instrumentalnej analizy bezpośredniej generuje jednak szereg zagadnień, które wymagają rozwiązania. Przykładowo fluorescencyjna spektrometria rentgenowska (XRF) wymaga kalibracji za pomocą materiałów kalibracyjnych o matrycy, której skład odpowiada składowi matrycy próbek rzeczywistych. Najczęstszą strategią jest wówczas wytworzenie materiałów kalibracyjnych z materiałów rzeczywistych i wyznaczenie w nich zawartości analitów referencyjnymi metodami stosując spektralne techniki roztworowe lub metody klasyczne. Taka kalibracja jest poprawna, ale zgodnie z dobrą praktyką laboratoryjną i wymaganiami norm (np. ISO 17025 [2]), konieczne jest także wykazanie spójności pomiarowej wyników uzyskanych za pomocą danej procedury analitycznej, co najłatwiej wykonać odnosząc się do wartości certyfikowanych. Jest to jedna z głównych przyczyn rosnącego zapotrzebowania na CRM-y matrycowe, czyli takie w których matryca jest określona i istotna z punktu widzenia stosowanych metod analitycznych. Zastosowanie CRM-ów matrycowych w kontroli procesu analitycznego pozwala na łatwe i szybkie wykazanie spójności pomiarowej, korygowanie efektów matrycowych, a także wprowadzenie punktu odniesienia dla ulegającej zmianom metody analitycznej oraz podczas walidacji [3].

Krzem jest metaloidem, którego użyteczność i zużycie wzrasta od wielu lat. Jest stosowany zarówno w produkcji komponentów elektronicznych (np. procesorów), paneli solarnych, jak i w metalurgii żelaza do wytwarzania stali stopowych, czy też kosmetyce i produkcji materiałów budowlanych. Do każdego z tych zastosowań wymagany jest inny poziom czystości tego surowca. Szczególnie dynamiczny rozwój notuje rynek związany z panelami fotowoltaicznymi. Oprócz producentów takich paneli, na świecie powstają firmy zajmujące się recyklingiem zużytych paneli. Ich funkcjonowanie jest wymagane poprzez

unijną dyrektywę WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) [4]. Badania rynku, w tym konsultacje z laboratoriami producentów materiałów krzemowych, takimi jak norweski Elkem czy francuski FerroPem, wykazały brak CRM-ów, które mogłyby posłużyć do kontroli analitycznej składu pyłu krzemionkowego, krzemu metalicznego oraz materiałów krzemowo-żelazowych, których skład pierwiastkowy odpowiadałby dzisiejszym specyfikacjom tych produktów. Brakowało również tego typu materiałów, których producenci mogliby wykazać, że zostały one wytworzone zgodnie z regułami nowej normy ISO 17034 [1], która określa ogólne wymagania dotyczące produkcji materiałów odniesienia, w tym certyfikowanych materiałów odniesienia. Należy zauważyć, iż ISO 17034 jest następcą przewodnika ISO 34:2009 i jest w pełni zgodny z wymaganiami normy ISO 17025 [1, 2]. Norma została opracowana w celu promowania zaufania do producentów materiałów odniesienia oraz opracowywania i wdrażania u nich systemu zarządzania jakością. Analiza rynku, wykonana na potrzeby wniosku projektu o akronimie SilRef [5], wykazała, iż łączna liczba podmiotów zainteresowanych takimi materiałami to 395 jednostek z przemysłu, laboratoriów analitycznych oraz instytucji akademickich. Istnieje wiele firm zajmujących się produkcją lub przetwarzaniem materiałów krzemowych m.in. w Niemczech, Finlandii, Wielkiej Brytanii, we Włoszech, Francji, Hiszpanii, Stanach Zjednoczonych Ameryki, Chinach, Japonii i Rosji. Główną grupę stanowią producenci krzemu, pyłu krzemionkowego i stopu żelazokrzemu, ponieważ każdy produkowany materiał oferowany jest z określoną specyfikacją i składem zgodnie z wymogami i standardami rynkowymi. Należy zauważyć, iż prognozy rynkowe jednoznacznie wskazują na rozwój rynku materiałów krzemowych – prognozowany jest wzrost wartości tego rynku z 17,2 miliarda USD w 2019 roku do 22,8 miliarda USD na koniec 2024 [6]. Oczekuje się, że światowy przemysł krzemowy osiągnie szacunkowe przychody w wysokości 32,3 miliarda USD do 2030 r. i będzie rósł ze średnioroczną stopą wzrostu (CAGR) wynoszącą 6,0% w latach 2024–2030 [6].



Rys. 1 Schemat przedstawiający wzrost wartości rynku krzemowego [6]

W 2023 roku krzem znalazł się na liście surowców krytycznych dokumentu Critical Raw Materials Act. Są to surowce kluczowe dla gospodarki europejskiej, tworzące silną bazę dla przemysłu produkującego szeroką gamę towarów wykorzystywanych w życiu codziennym i nowoczesnych technologiach [7]. Celowe zatem jest podejmowanie wysiłków badawczych, w celu opracowywania i wytwarzania nowych CRM-ów dla materiałów krzemowych oraz opracowywanie szybkich procedur analitycznych pozwalających na precyzyjne określanie ich składów, wspierających procesy produkcyjne i rozliczeniowe. Należy zauważyć, iż w przemyśle najczęściej stosowaną metodą analityczną do oznaczania składu materiałów krzemowych jest właśnie metoda XRF. W przypadku materiałów

metalicznych, wykorzystuje się dużą kruchość krystalicznego krzemu: próbki są mielone i plastikowane, natomiast w przypadku pyłu krzemionkowego stosowana jest technika stapiania w tzw. perłę boranową.

Na podstawie przeprowadzonego badania tego rozwijającego się dynamicznie rynku, w Łukasiewicz-IMN podjęto decyzję o złożeniu wniosku projektowego, dotyczącego opracowania oraz wytworzenia nowych certyfikowanych materiałów odniesienia dla trzech różnych typów materiałów krzemowych. Wniosek złożono w konkursie POLNOR2019 (Fundusze Norweskie, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju), w konsorcjum z norweską firmą ELKEM – światowym producentem materiałów krzemowych. Projekt ten, o akronimie SilRef, nosił tytuł: „Development of reference materials for silicon industry - improvement of quality assurance”. W naturalny sposób niniejsza praca doktorska została wpisana w prace projektowe, a w kilku punktach planu badawczego stanowiła rozwinięcie ich tematyki. W ramach wspomnianego projektu wytworzono i opracowano 9 nowych certyfikowanych materiałów odniesienia: 3 dla pyłu krzemionkowego, 2 dla krzemu metalicznego oraz 4 dla stopu żelazokrzemu magnezowego, z czego trzy wybrane materiały stanowiły przedmiot badań niniejszej pracy doktorskiej. Prace projektowe zaplanowane były na okres 3 lat, a rozpoczęły się w październiku 2020 roku. Projekt ostatecznie został zakończony w kwietniu 2024 r. z pełnym sukcesem – nowe CRM-y zostały włączone do zakresu akredytacji Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN oraz wdrożone do międzynarodowej dystrybucji.

IV. Cel i zakres pracy

Celem pracy doktorskiej było opracowanie metod wytwarzania materiałów krzemowych, charakteryzujących się odpowiednią jednorodnością oraz przeprowadzenie procedur analitycznych i atestacyjnych prowadzących do otrzymania nowych certyfikowanych materiałów odniesienia dla trzech wybranych materiałów krzemowych – pyłu krzemionkowego, krzemu metalicznego i stopu żelazokrzemu magnezowego, a także wdrożenie ich na rynek międzynarodowy oraz dobór procedur, na podstawie których realizowane będą usługi analityczne w Łukasiewicz-IMN. Tematyka ta wpisująca się w zakres prac badawczych opisanych we wniosku projektowym złożonym przez Instytut w konkursie POLNOR 2019.

Dodatkowo zbadane zostały alternatywne techniki przygotowania próbki – technika próbki cienkowarstwowej oraz technika z dodatkiem wzorca wewnętrznego do materiałów prasowanych w formę pastylek. Obydwie te techniki rozwijano podczas wcześniejszych prac badawczych Łukasiewicz-IMN i były z powodzeniem stosowane w przypadku innych materiałów – stopów metali nieżelaznych oraz różnego typu materiałów geologicznych. Pierwsza z nich umożliwia uzyskanie liniowych kalibracji w bardzo dużym zakresie, cechując się równocześnie pomijalnym wpływem efektów matrycowych [8]. Dodatek wzorca wewnętrznego do próbek mielonych pozwala z kolei na korekcie efektów uziarnienia i uzyskanie bardziej precyzyjnych krzywych kalibracyjnych, niż w przypadku próbek mielonych i pastylkowanych bez dodatku wzorca [9]. Adaptacja tych metod do analiz materiałów krzemowych miała pozwolić na szybsze i mniej skomplikowane przygotowanie próbek, niż w przypadku stapiania w perłę boranowe lub na uzyskanie bardziej miarodajnych krzywych kalibracyjnych poprzez stosowanie wzorca wewnętrznego. Na potrzeby pracy podjęta została próba wytworzenia serii materiałów kalibracyjnych w małej skali (kilkadziesiąt gramów). W tym przypadku zastosowane zostały procedury mielenia i ujednorodniania, a dla materiałów metalicznych zbadana została możliwość stapiania mieszanin metali w laboratoryjnym piecu indukcyjnym.

Praca doktorska obejmowała:

- opracowanie techniki przygotowania jednorodnych materiałów krzemowych w formie proszkowej z materiałów rzeczywistych uzyskanych od firmy ELKEM, w tym opracowanie różnych procedur mielenia i ujednorodniania dla trzech nowych materiałów, aby ostatecznie otrzymać około 50 kg jednorodnego materiału;
- opracowanie metodyki badań jednorodności wraz z jej statystyczną oceną;
- przeprowadzenie badań w procesie charakteryzowania materiałów na CRM-y technikami roztworowymi wraz z jej oceną statystyczną;
- zbadanie spójności pomiarowej wytworzonych materiałów;
- matematyczne obliczenie wartości certyfikowanych i ich niepewności oraz wytworzenie dokumentacji i przygotowanie materiałów do wprowadzenia na rynek;
- zbadanie możliwości wytworzenia materiałów kalibracyjnych dla wybranych materiałów krzemowych w skali laboratoryjnej;
- zbadanie możliwości zastosowania techniki próbek cienkowarstwowych w analizie materiałów krzemowych metodą XRF;
- zbadanie możliwości zastosowania techniki dodatku wzorca wewnętrznego w analizie materiałów krzemowych metodą XRF.

Całość procesów związanych z wytworzeniem nowych CRM-ów prowadzona była zgodnie z wymogami normy ISO 17034, co umożliwiło objęcie tych materiałów zakresem akredytacji na zgodność z tą normą, a to z kolei umożliwi ich wykorzystywanie w laboratoriach posiadających akredytację na zgodność z normą ISO 17025 [1, 2].

Planowanymi produktami pracy doktorskiej, przeznaczonymi do wdrożenia, były trzy nowe gatunki CRM-ów, które zostały wytworzone w ilości umożliwiającej wprowadzenie na rynek międzynarodowy i komercjalizację. W tym celu zaplanowano wykorzystanie kanałów dystrybucji Łukasiewicz-IMN, w tym katalog internetowy, akcje mailingowe skierowane do zidentyfikowanych potencjalnych odbiorców oraz międzynarodową sieć dealerską. Innymi produktami są opracowane nowe procedury analiz materiałów krzemowych, szczególnie w zakresie metody XRF, które stanowią przedmiot publikacji o zasięgu międzynarodowym.

Planowane rezultaty projektu SilRef, zgodne z celami niniejszej pracy, obejmowały wprowadzenie nowych CRM-ów przez przedsiębiorcę – Łukasiewicz-IMN na komercyjny rynek oraz możliwe wdrożenia nowych metod analiz XRF w zainteresowanych zakładach przemysłowych.

V. Rozwiązania analityczne i materiały odniesienia w przemyśle krzemowym – przegląd literaturowy

1. Metody analiz stosowane w oznaczaniu składu pierwiastkowego materiałów krzemowych – charakterystyka rozwiązań

Dokonując przeglądu literaturowego artykułów dotyczących analizy składu materiałów krzemowych, skupiono się na trzech gatunkach: krzemie metalicznym (nazwa potoczna dla materiału o zawartości min. 96% Si, powszechnie stosowana w literaturze), stopie żelazokrzemu magnezowego (FSM) oraz pyłe krzemionkowym.

Krzem metaliczny, definiowany jest jako związek zawierający co najmniej 96% krzemu, od lat 40-tych XX wieku stał się ważnym surowcem. Na skalę przemysłową jest on produkowany w elektrycznych, grafitowych piecach łukowych, w temperaturze 1900 – 2100°C [10]. Obecnie trwają badania nad zrównoważoną oraz niskoemisyjną produkcją krzemu, z wykorzystaniem procesu elektrochemicznego, który charakteryzuje się wieloma zaletami m.in. wysoką wydajnością wykorzystania energii elektrycznej, a także możliwością wykorzystania krzemionki, która jest tańsza niż używany obecnie kwarc, jako surowca [11]. Krzem metaliczny stosowany jest m.in. do produkcji paneli solarnych, jak również w przemyśle elektronicznym, musi więc spełniać rygorystyczne wymagania odnośnie składu chemicznego. Dlatego tak ważne jest dobranie odpowiedniej metody analitycznej do określenia składu pierwiastkowego tego typu materiałów [12]. W artykule *A quick and reliable fusion method for silicone and ferro silicon* jako jedną z metod przygotowania próbek krzemu metalicznego oraz stopów żelazokrzemów, opisano procedurę stapiania ich w formę tzw. pereł boranowych. W metodzie tej próbki są utleniane z dodatkiem mocnych zasad (np. LiOH) w temperaturze ok. 80°C bezpośrednio w tyglach platynowych, a następnie utleniona mieszanina jest stapiana z dodatkiem czteroboranu litu (topnik), kwasem borowym oraz dodatkiem jodku litu (środek antyadhezyjny). Opracowana procedura cechuje się: brakiem korozji tygli platynowych, prostotą, łatwością i szybkością, możliwością przeprowadzenia kalibracji w oparciu o wzorce syntetyczne [13]. Innym sposobem przygotowania próbek krzemu do analizy jest roztwarzanie w wysokociśnieniowym mineralizatorze mikrofalowym w mieszaninie kwasów HNO₃ oraz HF, a następnie pomiar techniką optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES). Metoda ta umożliwia oznaczanie: Mg, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zr, P i B, co zostało opisane w artykule: *Development and validation of a new method for the precise and accurate determination of trace elements in silicon by ICP-OES in high silicon matrices* [14]. Przygotowanie próbek krzemu o wysokiej czystości poprzez roztwarzanie mikrofalowe zostało również przytoczone w artykule *A procedure of ICP-OES analysis of silicon using microwave digestion and preconcentration*, gdzie próbki były roztwarzane w mineralizatorze mikrofalowym, a pomiar odbywał się za pomocą techniki ICP-OES. W ramach prowadzonych badań zaprojektowano i wyprodukowano wkładki do naczyń wysokociśnieniowych, zapewniające jednoczesną destylację matryc z próbek bez ich kontaktu z roztworem kwasu. Opracowana procedura umożliwia oznaczanie: Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hf, In, K, Li, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Rb, Sb, Sn, Sr, Ta, V, W, Zn i Zr z granicami wykrywalności 10⁻⁸ – 10⁻⁶% [15]. Krzem klasy metalurgicznej zawiera duże ilości zanieczyszczeń, głównie metali przejściowych, takich jak Fe, Cr, Mn i Co, które pogarszają wydajność ogniwa słonecznego. W artykule *Fast determination of impurities in metallurgical grade silicon for photovoltaics by instrumental neutron activation analysis* opisano procedurę, w której analizowano płytki krzemowe o małych rozmiarach i wadze 200 mg, za pomocą instrumentalnej analizy aktywacji

neutronowej (INAA). Aby przyspieszyć wykrywanie metali przejściowych w skryzalizowanym wlewkku krzemu, przeprowadzono eksperymenty skanowania całych pionowych kolumn krzemu o średnicy około 1 cm za pomocą spektroskopii gamma. Wykazano, że profile zanieczyszczeń można uzyskać w ten sposób w akceptowalnie krótkim czasie. W całym odlewie krzemu stwierdzono względnie stałe stosunki metali z grup przejściowych. Doprowadziło to do wniosku, że określenie kilku profili metali może być możliwe dzięki wykryciu tylko jednego „wiodącego pierwiastka”. Ponieważ oznaczenie Mn w krzemie można wykonać dość szybko, w porównaniu z pierwiastkami takimi jak Fe, Cr i Co, można go wykorzystać jako przybliżony marker ogólnego poziomu stężenia także dla innych metali. W ten sposób zademonstrowano także szybki sposób określania zanieczyszczeń w materiale krzemu fotowoltaicznego [16]. Kolejną techniką analityczną, którą można wykorzystać w analizie zanieczyszczeń w krzemie metalicznym jest spektrometria mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). W artykule: *Determination of impurities in solar grade silicon by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) subsequent to matrix evaporation* przedstawiono sposób analizy 22 śladowych zanieczyszczeń w krzemie klasy solarnej techniką ICP-MS, po wcześniejszym roztworzeniu próbki w mieszaninie kwasów (HF i HNO₃) i odparowaniu matrycy. Dla opracowanej metody, przy zanieczyszczeniach na poziomie 250 µg/kg autorzy uzyskali odzyski na poziomie 83 – 108% oraz granice oznaczalności do 120 ng/kg [17]. Kolejny artykuł: *Determination of relative sensitivity factors for trace element analysis of solar cell silicon by fast-flow glow discharge mass spectrometry* opisuje metodę oznaczania zanieczyszczeń w krzemie do zastosowań fotowoltaicznych techniką spektrometrii mas ze wzbudzeniem jarzeniowym (GD-MS). Próbki do badań dostarczone zostały przez firmę ELKEM, a uzyskane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi technikami XRF oraz ICP-MS. W ramach prowadzonych badań autorzy określili względne współczynniki czułości (RSF) dla zanieczyszczeń B, Al, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Sn, W i Pb w matrycach krzemowych. Stwierdzono, że parametry wzbudzenia jarzeniowego, głównie szybkość przepływu gazu wyladowczego, wpływają na wartości RSF. Ponadto stwierdzono, że wartości RSF są specyficzne dla matrycy; RSF dla matrycy krzemowej różnią się znacząco od tych dla matryc przewodników metalicznych, nawet przy identycznych parametrach instrumentalnych [18]. Również w artykule: *Detection limits for glow discharge mass spectrometry (GD-MS) analyses of impurities in solar cell silicon* przedstawiono metodę analizy składu oraz możliwe do osiągnięcia granice wykrywalności dla krzemu stosowanego w fotowoltaice techniką GD-MS. Za pomocą opracowanej metody wykonywano oznaczenia: B, Al, P, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Sn, W i Pb. Dla opracowanej metody osiągnięto granice wykrywalności na poziomie 1 ppb lub mniej, z wyjątkiem B, Al, P Ca i Pb. Granice wykrywalności osiągnięto przy minimalnym przygotowaniu próbki i krótkim czasie analizy. Wartości te są znacznie poniżej poziomu zanieczyszczeń obecnych w komercyjnych materiałach wsadowych krzemu, a dla większości pierwiastków poniżej poziomu obecnego w komercyjnych ogniwach słonecznych z krystalicznego krzemu [19]. Osiągnięcie niskich granic wykrywalności w przypadku analiz krzemu klasy metalurgicznej (MG-Si, 97 – 99% w/w Si) możliwe jest poprzez zastosowanie metody spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej z ablacją laserową (LA-ICP-MS), co zostało opisane w artykule: *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for direct analysis of the spatial distribution of trace elements in metallurgical-grade silicon*. Zależna od objętości precyzja i dokładność kalibracji bez dopasowania matrycy do ilościowego oznaczania pierwiastków śladowych przy użyciu NIST SRM 610 (standard krzemianowy) wykazały, że technika ta jest odpowiednia do szybkiej kontroli procesu dla tego typu materiałów. Uzyskane wyniki ilościowe dla dwóch próbek są zbliżone z wynikami uzyskanymi dla tych samych próbek przy użyciu ICP-OES i GD-OES [20].

Termin żelazostopy odnosi się do różnych stopów żelaza z wysoką zawartością jednego lub więcej innych pierwiastków [21]. Żelazokrzem jest podstawą do dalszej produkcji stopów, takich jak żelazokrzem magnezowy (FeSiMg, FSM). FeSiMg zawiera od 3% do 42% magnezu, niewielkie ilości metali ziem rzadkich oraz wapń, glin i tytan [21, 22]. Żelazokrzem magnezowy to podstawowy stop odlewniczy stosowany do produkcji żeliwa, a zawartość magnezu odgrywa ważną rolę w produkowanych gatunkach stopów z rudy dolomitowej [23]. Głównym zastosowaniem FSM jest obróbka grafitu sferycznego przy produkcji żeliwa i tym samym zwiększenie jego wytrzymałości. Stop ten odgrywa kluczową rolę w wprowadzaniu magnezu do wytapianego żeliwa. Może być również stosowany jako odtleniający i odsiarczający dodatek stopowy do stali oraz powłoka do spawania elektrycznego [24, 25]. Stopy żelazokrzemu są produkowane na skalę przemysłową w piecu elektrycznym, w temperaturze 1700–1750°C, wykorzystujący kwarc jako źródło krzemu [26]. W tym procesie reaktywność materiałów redukujących ma kluczowe znaczenie, a wybór najodpowiedniejszych kwarcytów do produkcji żelazokrzemu jest realizowany poprzez czasochłonne próby przemysłowe lub badania laboratoryjne. Tego typu prace zostały przeprowadzone przez firmę ELKEM ASA Research. Celem pracy było powiązanie reaktywności z parametrami określonymi petrograficznie, a jej wyniki pokazały, że analiza petrograficzna może być bardzo przydatna przy wyborze węgla i koksów do produkcji żelazokrzemu i krzemu [27, 28]. Produkcja stopu jest procesem pirometalurgicznym na dużą skalę, wymaga więc zastosowania szybkich instrumentalnych metod analitycznych, a metodą pierwszego wyboru jest spektrometria XRF. Skład chemiczny stopu FSM musi być odpowiednio określony, gdyż znacząco wpływa na jego właściwości i podobnie jak w przypadku innych materiałów przemysłowych, jest jednym ze wskaźników stosowanych w kontroli jakości. Stopy odlewnicze na bazie żelazokrzemu magnezowego składają się głównie z faz: FeSi, α -FeSi₂ oraz Mg₂Si. W artykule *Mechanical properties of FeSi (ϵ), FeSi₂ ($\zeta\alpha$) and Mg₂Si* opisano badania składu chemicznego tych faz za pomocą analizy mikrosondą elektronową (EPMA), a także testy wytrzymałościowe na pękanie przeprowadzone dla każdej z faz [29]. Spośród metod stosowanych do analizy składu chemicznego można wymienić instrumentalną analizę aktywacji neutronów (INAA). W artykule *Instrumental neutron activation analysis applied to the determination of the chemical composition of metallic materials with study of interferences* opisano metodę, która pozwala na precyzyjne i dokładne oznaczenie As, Co, Cr, Mn, Mo, Ni, V i W w próbkach żelaza i stali oraz 21 pierwiastków w próbkach krzemu i żelazokrzemu [30]. Wspomniana wcześniej metoda XRF może wykorzystywać preparatykę próbek w postaci pereł boranowych. Przygotowując próbki stopów żelazokrzemów w takiej formie należy rozwiązać problem reaktywności próbki stopu względem tygla platynowo-złotego w procesie wstępnego przygotowania próbki, której rezultatem jest szybkie zużywanie tych kosztownych tygli. W artykule *X-ray fluorescence spectrometry for the determination of major and minor elements in ferrosilicon alloy with fusion sample preparation* zastosowano technikę XRF do oznaczenia Si, Fe, Mn, Al i Ca w próbkach żelazokrzemu. Próbki do badań przygotowywano poprzez stopienie do postaci pereł boranowych, stosując jako topnik mieszaninę Li₂B₄O₇ oraz LiBO₂ w stosunku masowym 67:33. Ścianki tygli platynowych przed wprowadzeniem próbki z topnikiem zabezpieczane były poprzez utworzenie bariery ochronnej ze stopionego topnika. Zarówno dla składników stopowych jak i dla zanieczyszczeń uzyskano zadowalającą wartość względnego odchylenia standardowego (RSD) krzywych kalibracyjnych [31]. W artykule *Determination of silicon, phosphorus, manganese, aluminum, calcium and chromium in ferrosilicon by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation* również wykorzystano preparatykę stopów żelazokrzemu do postaci pereł boranowych, przy czym autorzy artykułu opisali inny sposób postępowania. Próbka była wstępnie utleniana i stapiana w wysokiej temperaturze w porcelanowym tyglu z grafitem na dnie, przy użyciu mieszaniny czteroboranu litu

i węglanu litu jako odczynnika do wstępnego utleniania. Następnie uzyskany stop przenoszono do tygla platynowo-złotego, w celu stopienia próbki do perły boranowej, stosując czteroboran litu jako topnik. Wszystkie współczynniki korelacji liniowej krzywych kalibracyjnych dla badanych pierwiastków były wyższe niż 0,9995. Za pomocą opisanej metody oznaczano Si, P, Mn, Al, Ca i Cr w żelazokrzemie [32]. Metodę oznaczania krzemu w żelazokrzemie opisano w artykule *Determination of silicon in ferrosilicon by X-ray fluorescence spectrometry after fully-automatic sample preparation*, gdzie próbki były mierzone również techniką XRF, ale w postaci prasowanych pastylek. W prowadzonych badaniach porównano wpływ środków wspomagających mielenie na uzyskiwane pastylki. Stosunek próbki do środka wspomagającego mielenie wynosił 9:1. Próbki mielone były przez 130 s, a następnie prasowane przez 20 s pod naciskiem 35 t. Wyniki uzyskane za pomocą opracowanej metody były zgodne z wynikami uzyskanymi metodą miareczkowania fluorokrzemianem potasu według normy SN/T 1014.1-2001 [33]. W przypadku pierwiastków śladowych, występujących na bardzo niskich poziomach (ppb) można zastosować inną metodę instrumentalną opartą o próbki roztwarzane - spektrometrię mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). W artykule *Determination of impurity elements in ferrosilicon by inductively coupled plasma mass spectrometry* opisano zastosowanie tej techniki analitycznej do oznaczania B, Mg, V, Co, Cr, Ni, Cu, Mo i Sn. Próbki przygotowywane były poprzez roztworzenie w kwasie azotowym i fluorowodorowym. Uzyskane wyniki były zgodne z wartościami odniesienia, a uzyskana granica wykrywalności wynosiła 0,03 µg/l (Sn)-0,45 µg/l (B). RSD dla wszystkich pierwiastków były mniejsze niż 10%, natomiast odzyski dodanego wzorca mieściły się w zakresie od 80% do 110% [34]. Skład chemiczny FSM i podobnych materiałów, takich jak żelazotytan, żelazonikiel, żelazochrom krzemowy, żelazokrzem cyrkonowy i żelazokrzem manganowy, może zostać określony również za pomocą wielopierwiastkowej techniki ICP-OES. Technika ta pozwala na oznaczenie zarówno zanieczyszczeń, jak i pierwiastków stopowych. Wymaga jednak roztworzenia próbek i zastosowania roztworów wzorcowych, częstej kalibracji oraz jest czasochłonna. W artykule *ICP-OES Determination of the Four Trace Elements (Al, Ca, P, Ti) in the Ferrosilicon* opisano zastosowanie techniki ICP-OES do oznaczania Al, Ca, P i Ti. W opisanej metodzie próbki do badań roztwarzane były kwasowo w układzie otwartym. Uzyskano odzyski dla różnych pierwiastków w przedziale od 98,994% do 103,01%, natomiast precyzja (RSD) wynosiła poniżej 3% [35]. Z kolei w artykule *Improvement of Sample Preparation in ICP-OES Analysis of Ferroalloys*, próbki do badań przygotowywane były w układzie zamkniętym – w mineralizatorze mikrofalowym. Ten sposób postępowania zastosowano do oznaczania Ti, Si, P, Al, Cu, Mo, V, Sn i Zr w żelazotytanie; Ni, Fe, Cu, Co i As w żelazoniklu; Si, Cr i P w żelazokrzemie chromowym; Zr, Si, Al, P i Cu w żelazokrzemie cyrkonowym; Mn, Si i P w żelazokrzemie manganowym [36]. Ważnym wskaźnikiem żelazostopów jest zawartość tytanu, dlatego istotne jest dokładne i szybkie określenie jego zawartości. W artykule *Determination of trace titanium in ferrosilicon by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry* opisano metodę jego oznaczania. Próbki do badań roztwarzane były w mieszaninie kwasów: azotowego, fluorowodorowego oraz nadchlorowego. Wybrano linię analityczną wolną od interferencji (334,94 nm). Pomiary wykonywane były za pomocą techniki ICP-OES. Po zoptymalizowaniu warunków pomiarowych uzyskano krzywą kalibracyjną o współczynniku korelacji liniowej 0,9998. Granica wykrywalności i granica oznaczalności tej metody wynosiły odpowiednio 0,00054% i 0,0018%, a odzysk mieścił się w granicach 99 – 104% [37]. Autorzy artykułu *Multi-element analysis of some high silicon content ferroalloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry* wykorzystali technikę ICP-OES do oznaczania zarówno pierwiastków matrycowych jak i zanieczyszczeń w takich stopach jak: FeSi45, FeSi75, FeCrSi, FeMnSi, FeMnCaSi, FeTiSi i FeZrSi [38].

Pył krzemionkowy lub inaczej mikrokrzemionka, to amorficzny rodzaj pyłu zbieranego głównie w filtrach workowych, jako produkt uboczny produkcji krzemu i żelazokrzemu [39]. Cząsteczki pyłu krzemionkowego są kuliste, niezwykle małe ($<1\mu\text{m}$) i składają się niemal w całości (przynajmniej w 85%) z amorficznego SiO_2 . Reszta krzemu występuje w postaci różnych zanieczyszczeń tlenkowych, chociaż dokładny skład różni się w zależności od huty, techniki odzysku itp. [40]. Tlenki metali ciężkich i osadów organicznych, występujących w pyłe krzemionkowym, pochodzą z naturalnych materiałów surowych. W przypadku gdy stężenie tych zanieczyszczeń jest bardzo niskie, mikrokrzemionka spełnia wymagania polityki producenta i regulacje międzynarodowe. Ślady krzemionki krystalicznej w mikrokrzemionce nie stanowią zagrożenia dla zdrowia, ani nie prowadzą do krzemicy, czy też raka płuc, ze względu na niski poziom zawartości i duży rozmiar cząstek [39]. Pył krzemionkowy jest szeroko stosowany w wielu dziedzinach życia codziennego, od wysokowydajnego betonu (High Performance Concrete, HPC) w projektach budowlanych, po wypełniacz w produktach do pielęgnacji trawników [41]. Mikrokrzemionka wykazuje zdolność do częściowego zastępowania cementu w betonie i poprawy właściwości mechanicznych i trwałości. Niezwykle drobne cząstki mikrokrzemionki działają jak wypełniacz, który mieści się w przestrzeniach między cząstkami cementu. Ze względu na właściwości cementowe częściowe zastąpienie cementu mikrokrzemionką nie tylko zmniejsza zużycie cementu, ale także poprawia właściwości mechaniczne betonu. Z prowadzonych badań wynika, że użycie mikrokrzemionki poprawia wytrzymałość betonu i zmniejsza jego porowatość [42]. Mikrokrzemionka w betonie po raz pierwszy została przetestowana w Norwegii na początku lat 50-tych [43]. Wysokowydajny beton z mikrokrzemionką skraca czas budowy i zapewnia zalety konstrukcyjne i trwałość dla budynków, mostów, tuneli transportowych, dróg itp. Z kolei włókno-cement z mikrokrzemionką jest stosowany w materiałach dachowych, takich jak płaskie i faliste arkusze, dachówki, rury i listwy do nowych konstrukcji lub w celu skutecznej wymiany azbestu, a płyta gipsowa z mikrokrzemionką poprawia ognioodporność i wytrzymałość rdzenia [44]. Do oznaczania składu pierwiastkowego mikrokrzemionki stosowane mogą być różne metody analityczne jak na przykład technika XRF, ICP-OES lub też FAAS [41]. W artykule *Determination of major and minor components in silica by X-ray fluorescence spectrometry* opisano metodę oznaczania SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , TiO_2 , MnO , P_2O_5 w krzemionce techniką XRF. Próbkę były stapiane do postaci pereł boranowych, z zastosowaniem $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2 (12:22, m/m) jako topnika oraz 1 ml LiBr jako środka antyadhezyjnego, przy czasie stapiania 30 min [45]. W literaturze nie ma wielu artykułów dotyczących analizy mikrokrzemionki, ale ponieważ tworzy ją głównie, tak samo jak w przypadku kwarcu, SiO_2 metodą stosowaną dla kwarcu można przypisać również do analizy mikrokrzemionki. W artykule *Suitability of using a handheld XRF for quality control of quartz in an industrial setting* opisano zastosowanie ręcznego spektrometru XRF do kontroli jakości kwarcu w kontekście przemysłowym. Autorzy artykułu porównali wyniki uzyskane dla pomiarów wykonanych dla próbek przygotowanych w postaci pastylek oraz pomiarów wykonanych bezpośrednio na próbce minerału, bez wcześniejszego przygotowania. Opisaną metodą oznaczano zawartości: TiO_2 , Fe_2O_3 i CaO , Al_2O_3 oraz MgO . Przy pomiarach bezpośrednich uzyskano dokładność akceptowalną dla potrzeb przemysłowych [46]. Autorzy artykułu *Unified method for the determination of chemical composition in different types of materials using Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry* opisali uniwersalną metodę oznaczania 10 tlenków: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , TiO_2 and P_2O_5 w różnych materiałach w tym również w cemencie. W opisanej procedurze, badane próbki były poddawane wstępnej kalcynacji w temperaturze 815°C w celu usunięcia materii organicznej i przygotowywane do pomiarów rentgenowskich poprzez stopienie w perłę boranową. W celu skorygowania efektów matrycowych zastosowano współczynniki korekcji empirycznej α . Zakres

metody potwierdzono na podstawie pomiarów 13 wzorców syntetycznych. Średnie wartości odchyłeń standardowych w dolnym zakresie krzywych kalibracyjnych wynosiły od 0,0008% dla K_2O do 0,0056% dla Na_2O i 0,0054% dla MgO . Średnie wartości względnego odchylenia standardowego mieściły się w zakresie od 1,81% dla K_2O do 13,92% dla MgO i 11,21% dla Na_2O . W górnym zakresie krzywych kalibracyjnych średnie wartości odchylenia standardowego wynosiły od 0,079% dla TiO_2 do 0,962% dla P_2O_5 , a względne odchylenie standardowe wynosiło od 0,05% dla SiO_2 do 2,39% dla P_2O_5 [47]. Technika XRF została również wykorzystana w analizach kwarcu prowadzonych na złożach tego minerału w Argentynie. Stężenie SiO_2 obliczano na podstawie różnicy z oznaczeń zanieczyszczeń metodą XRF. W wyniku tego badania spośród 141 pobranych próbek złóż, 36 miejsc zidentyfikowano jako pożądanej jakości. Pierwiastki śladowe, uważane za krytyczne zanieczyszczenia kwarcu, oznaczono za pomocą spektrometrii absorpcji atomowej ze względu na wysokie granice wykrywalności metody XRF. Wyniki analityczne pozwoliły na klasyfikację jakości kwarcu według jego środowiska i genezy geologicznej, co zostało opisane w artykule: *X-ray fluorescence analysis applied to geochemistry of quartz in Argentina* [48]. Do oznaczania śladowych zawartości pierwiastków w wysokiej czystości Si i SiO_2 zastosowano metodę TXRF (fluorescencyjna spektrometria rentgenowska całkowitego odbicia). Pierwiastki oznaczane były po wcześniejszym usunięciu matrycy [49]. Tą samą techniką analityczną zastosowali autorzy artykułu *Total reflection X-ray fluorescence analysis of high purity quartz: A bottom-up approach of uncertainty evaluation*. Próbkę roztwarzano w medium HF- HNO_3 , a matrycę krzemionkową usuwano jako tetrafluorek krzemu przez odparowanie i wielokrotne traktowanie HNO_3 . Śladowe zanieczyszczenia metaliczne, takie jak K, Ca, Ti i Fe, oznaczano ilościowo metodą wzorca wewnętrznego (z wykorzystaniem Ga) w spektrometrii TXRF [50]. Próbki kwarcu wysokiej czystości mogą być analizowane również za pomocą technik ICP-OES oraz ICP-MS, co zostało opisane w artykule *Determination of trace elements in high-purity quartz samples by ICP-OES and ICP-MS: A normal-pressure digestion pretreatment method for eliminating unfavorable substrate Si*. Wstępna obróbka jest procesem dwuetapowym: topienie/rozpuszczanie difluorkiem amonu i kwasem azotowym w temperaturze 200°C przez 2 godziny, a następnie odparowanie roztworu w temperaturze 250°C do sucha. Analiza XRD potwierdziła, że krzemiany w próbce zostały przekształcone w $(NH_4)_3SiF_6NO_3$ w etapie topienia/rozpuszczania. Analiza TGA pokazała natomiast, że wytworzony $(NH_4)_3SiF_6NO_3$ rozkłada się całkowicie do lotnych produktów w temperaturze 250°C, co zapewniło całkowite usunięcie krzemu. W rezultacie próbka została rozcieńczona zaledwie 100 razy w celu oznaczenia Ca, Mg, Al, Rb, Ba, REE i innych pierwiastków śladowych. Nową metodę zastosowano do analizy trzech certyfikowanych materiałów odniesienia, a wyniki były zgodne z wartościami certyfikowanymi, przy czym wartości RSD% mieściły się w przedziale od 0,62% do 9,73%. Tym samym potwierdzono, że metodą można zastosować do analizy pierwiastków śladowych w próbkach na bazie krzemionki o wysokiej czystości. Zaletą metody jest oszczędności czasu, mały współczynnik rozcieńczenia (tylko 100 razy) i niska granica wykrywalności [51].

2. Certyfikowane materiały odniesienia używane w przemyśle krzemowym oraz wymagania systemów jakości

Analizie XRF, ale także poprawnej jakościowo analizie za pomocą technik roztworowych, musi towarzyszyć tzw. nośnik spójności pomiarowej. Spójność pomiarowa definiowana jest jako łańcuch nieprzerwanego powiązania wyniku analizy z jednostkami SI [3]. Może być ona zapewniona na różne sposoby, a jednym z nich jest użycie wzorca uznanego międzynarodowo, którego stosowanie w różnych laboratoriach pozwala na uzyskiwanie takich samych wyników, niezależnie od miejsca analizy, użytej aparatury i szczegółów procedury analitycznej. Laboratoria, posiadające akredytację na zgodność

z wymaganiami normy ISO 17025, są zobowiązane do wykazywania spójności pomiarowej i z tego powodu poszukują takich wzorców w postaci certyfikowanych materiałów odniesienia [2]. Tak więc dostępność komercyjnych CRM-ów jest bardzo ważna. Podstawnym i oczywistym jest fakt, iż do kontroli jakościowej procedury analitycznej konieczne jest, aby CRM miał formę i skład jak najbardziej zbliżony do próbek rzeczywistych. Kolejnym wymogiem, bardzo istotnym ze względu na systemy jakości i certyfikacji, jest spełnienie przez wytwórcę CRM-u założeń normy ISO 17034 [1]. Jest to względnie nowa norma (w Polsce wprowadzona w 2018 roku), co w połączeniu z kilkuletnim okresem opracowywania nowych CRM-ów skutkuje brakiem na rynku międzynarodowym materiałów wytworzonych zgodnie z jej wymogami. Dodatkowo przemysł materiałów krzemowych rozwija się bardzo dynamicznie, dlatego obecnie brak jest na rynku certyfikowanych materiałów odniesienia, które swym składem w pełni odpowiadałyby produkowanym obecnie materiałom krzemowym. Biorąc pod uwagę materiały krzemowe istnieją pojedyncze CRM-y z certyfikowaną zawartością tlenu w krzemie, trzy CRM-y metalicznego krzemu, o podobnym składzie oraz jeden dla mikrokrzemionki (NIST 2696 z 7 certyfikowanymi wartościami, podczas gdy niezbędna jest certyfikacja 13 pierwiastków). CRM-y dla FSM i krzemu klasy solar grade (wymaganej przy produkcji paneli fotowoltaicznych) nie są dostępne na rynku.

VI. Opis prac laboratoryjnych

1. Nowe certyfikowane materiały odniesienia dla krzemu, stopu żelazokrzemu magnezowego i pyłu krzemionkowego

W ramach prowadzonych prac badawczych, objętych projektem SilRef oraz niniejszą pracą doktorską, opracowano 3 nowe certyfikowane materiały odniesienia dla trzech różnych gatunków materiałów krzemowych:

- krzem metaliczny: Si-2
- pył krzemionkowy: Si-SF-3
- stop żelazokrzemu magnezowego (FSM): Si-FSM-4

1.1. Opracowanie i walidacja metod analitycznych wykorzystywanych w procesie wytwarzania materiałów przeznaczonych na CRM-y

Przed przystąpieniem do badań nad nowymi certyfikowanymi materiałami odniesienia dla trzech różnych gatunków materiałów krzemowych: pyłu krzemionkowego, krzemu metalicznego oraz stopu żelazokrzemu magnezowego opracowano metody analityczne, które zostały wykorzystane na poszczególnych etapach opracowywania CRM-ów. Każda z opracowanych metod została poddana procesowi walidacji.

Walidacja metody analitycznej

Walidacja metody analitycznej jest to proces ustalania parametrów charakteryzujących sprawność działania i ograniczeń metody a także sprawdzenie jej przydatności do określonych celów [2]. W efekcie wykonania walidacji uzyskujemy pewność, że proces analizy przebiega w sposób rzetelny i precyzyjny oraz daje wiarygodne wyniki. Walidacja powinna być na tyle obszerna, na ile jest to konieczne, aby spełnić potrzeby danego zastosowania lub obszaru zastosowania. Laboratorium powinno przeprowadzić walidację metod nieznormalizowanych, metod opracowanych przez laboratorium oraz

metod znormalizowanych wykorzystywanych poza przewidzianym dla nich zakresem lub w inny sposób zmodyfikowanych. Wyboru parametrów charakterystycznych metody dokonuje się w zależności od konkretnej metody i określonych potrzeb. Najczęściej w procesie walidacji wyznacza się wartości parametrów charakterystycznych takich jak:

- zakres roboczy,
- granica wykrywalności,
- granica oznaczalności,
- zakres liniowości i czułość metody,
- precyzja (powtarzalność, precyzja pośrednia),
- odzysk

oraz niepewność rozszerzoną metody.

Zakres roboczy

Zakres roboczy definiuje się jako przedział między najniższym a najwyższym stężeniem jakie mogą zostać oznaczone za pomocą danej metody analitycznej z założoną precyzją, dokładnością i liniowością [45].

Zakres liniowości i czułość metody

Zakres liniowości definiowany jest jako przedział zakresu pomiarowego, w którym sygnał wyjściowy jest proporcjonalny do oznaczanego stężenia analitu [52]. Wyznaczenie zakresu liniowości danej metody analitycznej obejmuje: kalibrację na próbkach wzorcowych, wyznaczenie współczynnika nachylenia krzywej, wyznaczenie współczynnika korelacji liniowej oraz reszkowego odchylenia standardowego.

Zależność pomiędzy natężeniem sygnału a stężeniem analitu wyznacza się metodą regresji liniowej:

$$y = b \times x + a$$

gdzie:

y – natężenie sygnału;

b – współczynnik kierunkowy;

x – stężenie oznaczanego pierwiastka;

a – wyraz wolny.

Wyznaczenie współczynnika nachylenia krzywej b , będącego miarą czułości metody opiera się o następujący wzór:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^k x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^k x_i \sum_{i=1}^k y_i}{k}}{\sum x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^k x_i)^2}{k}}$$

gdzie:

k – liczba poziomów stężeń;

x_i – wartość i -tego poziomu stężenia;

y_i – wartość średnia sygnałów przyrzędu pomiarowego dla i -tego poziomu stężenia.

Współczynnik przesunięcia krzywej kalibracyjnej a wyznacza się na podstawie wzoru:

$$a = \bar{y} - b \cdot \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^k y_i - b \cdot \sum_{i=1}^k x_i}{k}$$

gdzie:

k – liczba poziomów stężenia;

\bar{x} – średnia wartość stężenia w całym zakresie;

\bar{y} – wartość średnia sygnałów przyrządu pomiarowego dla stężeń w całym zakresie;

x_i – wartość i -tego poziomu stężenia.

Liniową zależność pomiędzy sygnałem analitycznym, a stężeniem analitu w próbkach kalibracyjnych wyznacza się za pomocą współczynnika korelacji liniowej r . Oblicza się go ze wzoru:

$$r = \frac{k \cdot \sum_{i=1}^k x_i y_i - \sum_{i=1}^k x_i \cdot \sum_{i=1}^k y_i}{\sqrt{\left[k \cdot \sum_{i=1}^k x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^k x_i \right)^2 \right] \cdot \left[k \cdot \sum_{i=1}^k y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^k y_i \right)^2 \right]}}$$

gdzie:

k – liczba poziomów stężeń;

x_i – wartość i -tego poziomu stężenia;

y_i – wartość średnia sygnałów przyrządu pomiarowego dla i -tego poziomu stężenia.

Zalecane kryteria oceny liniowości krzywej:

- $r \geq 0,995$ to prostoliniowe przybliżenie krzywej kalibracyjnej uznaje się za prawidłowe;
- $r < 0,995$ to prostoliniowe przybliżenie krzywej kalibracyjnej jest nieprawidłowe. Należy wówczas zawęzić zakres roboczy lub rozważyć możliwość występowania dwu lub więcej liniowych zakresów roboczych.

Rozrzut wyników doświadczalnych wokół krzywej regresji określa resztkowe odchylenie standardowe RMS , obliczane z równania:

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^k (y_i - \hat{y}_i)^2}{k-2}}$$

gdzie:

k – liczba poziomów stężenia;

y_i – wartość średnia sygnałów przyrządu pomiarowego dla i -tego poziomu stężenia;

\hat{y}_i – wartość sygnału dla i -tego poziomu stężenia, obliczona z zależności: $y_i = a + bx_i$.

Precyzja

Precyzja charakteryzuje stopień zgodności pomiędzy niezależnymi wynikami badania otrzymanymi w ustalonych warunkach. Najczęściej określana jest jako wartość obliczonego odchylenia standardowego dla próbek z danej serii pomiarowej (na stałym poziomie stężeń) [52]. Mniejsza precyzja jest odzwierciedlana przez większe odchylenie standardowe.

Powtarzalność definiowana jest jako precyzja w warunkach powtarzalności (wyniki uzyskane w danym laboratorium, przez danego analityka, na tym samym urządzeniu w krótkim odstępie czasu).

Precyzja pośrednia to długoterminowe odchylenie procesu pomiarowego, do którego wyznaczania wykorzystuje się odchylenie standardowe serii pomiarów uzyskanych w danym laboratorium w kilkutygodniowym okresie czasu. Jest to pojęcie szersze od powtarzalności, ponieważ na jej wartość mają wpływ czynniki osobowe (różni analitycy), czynniki aparaturowe (różne instrumenty analityczne, różne wzorce użyte do kalibracji) oraz dłuższe okresy pomiędzy analizami.

Parametrami charakteryzującymi precyzję mogą być:

- Odchylenie standardowe s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\bar{s}r})^2}{n - 1}}$$

gdzie:

x_i – wartość uzyskanego wyniku w i -tym powtórzeniu;

$x_{\bar{s}r}$ – średnia wartość uzyskanego wyniku pomiaru.

- Względne odchylenie standardowe RSD

$$RSD = \frac{s}{x_{\bar{s}r}}$$

- Współczynnik zmienności CV

$$CV = RSD \times 100\%$$

Odzysk

Jest to parametr, który charakteryzuje wiarygodność danej metody, pozwalając m.in. na określenie czy nie występują straty analitu w trakcie wykonywania badań oraz czy nie dochodzi do zanieczyszczenia badanej próbki. Odzysk (R) jest miarą dokładności metody analitycznej. Dokładność definiowana jest jako stopień zgodności pomiędzy uzyskanym wynikiem a wartością rzeczywistą.

$$R, \% = \frac{x_{\bar{s}r}}{\mu} \times 100\%$$

gdzie:

$x_{\bar{s}r}$ – średnia wartość pomiaru;

μ – wartość oczekiwana (np. wartość odniesienia odczytana z certyfikatu CRM).

Zgodnie z przyjętymi w projekcie kryteriami wyznaczona wartość odzysku powinna mieścić się w zakresie:

- 95 – 105% dla składników stopowych
- 80 – 120% dla zanieczyszczeń

Niepewność

Niepewność nie należy do parametrów walidacyjnych, natomiast jest wyznaczana na ich podstawie. Na podstawie oszacowanej wartości niepewności można określić przydatność danej metody analitycznej do wykonywania danego oznaczenia. Jest to parametr związany z wynikiem pomiaru, który określa przedział wokół wartości średniej, w którym, przy założonym poziomie istotności, może znajdować się wartość oczekiwana. Takim parametrem może być na przykład odchylenie standardowe (lub jego wielokrotność), albo połowa szerokości przedziału mającego ustalony poziom ufności. Niepewność pomiaru zawiera na ogół wiele składników. Niektóre z nich można wyznaczyć na podstawie rozkładu statystycznego wyników szeregu pomiarów i można je scharakteryzować odchyleniem standardowym eksperymentalnym. Inne składniki, które mogą być również charakteryzowane odchyleniami standardowymi, szacuje się na podstawie rozkładów prawdopodobieństwa opartych na doświadczeniu lub na innych informacjach [52].

Niepewność standardowa pomiaru to niepewność wyrażona jako odchylenie standardowe.

Złożona niepewność standardowa to niepewność, której wartość jest obliczona na podstawie niepewności parametrów wpływających na wartość wyniku analizy z zastosowaniem prawa propagacji niepewności.

Niepewność względna wyraża stosunek niepewności do wartości mierzonej.

Niepewność rozszerzona określa przedział wokół uzyskanego wyniku analizy, w którym można, na odpowiednim, przyjętym poziomie istotności (prawdopodobieństwa) oczekiwać wystąpienia wartości oczekiwanej. Przy podawaniu niepewności rozszerzonej podaje się wartość liczbową współczynnika rozszerzenia k . Współczynnik rozszerzenia jest to wartość liczbowa użyta do wymnożenia całkowitej standardowej niepewności pomiaru w celu uzyskania rozszerzonej niepewności, wartość współczynnika zależy od przyjętego poziomu prawdopodobieństwa (np.: dla 95% wynosi w zaokrągleniu 2).

Do obliczenia niepewności można wykorzystać dwie metody [53, 54]:

- metoda typu A – polega na szacowaniu niepewności w oparciu o pomiary statystyczne, oparta jest na wartościach odchyłeń standardowych serii pomiarów;
- metoda typu B – jest to metoda szacowania niepewności wykorzystująca inne niż statystyczne metody obróbki zbiorów wyników: wcześniejsze doświadczenia, wcześniejsze wyniki podobnych badań, dostarczone przez producenta specyfikacje wykorzystywanej aparatury, odczynników i naczyń pomiarowych, wyniki zaczerpnięte z wcześniejszych raportów (np. dotyczących kalibracji) oraz niepewność obliczoną na podstawie wyników dla materiałów odniesienia.

W przeprowadzonych procesach walidacyjnych opracowanych metod analitycznych przyjęto metodę szacowania niepewności typu B. Wartość niepewności rozszerzonej wyznaczono na podstawie serii wyników uzyskanych dla certyfikowanego materiału odniesienia. Przeprowadzono 5 serii pomiarów w 1-2 tygodniowych odstępach czasu. W każdej serii wykonano 4 niezależne powtórzenia.

Na podstawie uzyskanych wyników analitycznych przeprowadzono obliczenia: wartości średnich arytmetycznych stężeń x_k i wariancji s_k^2 dla poszczególnych serii pomiarowych, a następnie obliczono średnie wartości \bar{x} oraz wariancję powtarzalności \bar{s}_r^2 korzystając ze wzorów:

$$\bar{x} = \frac{\sum \bar{x}_k}{k}$$
$$\bar{s}_r^2 = \frac{\sum \bar{s}_k^2}{k}$$

k – liczba serii pomiarowych (5)

Wariancję międzyseryjną s_L^2 obliczono korzystając ze wzoru:

$$s_L^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (\bar{x}_k - \bar{x})^2}{k - 1}$$

Wariancję precyzji pośredniej s_f^2 dla n^* licznych serii, obliczono korzystając z zależności:

$$s_f^2 = \frac{(n^* - 1) \cdot \bar{s}_r^2}{n^*} + s_L^2$$

Niepewność standardową średniej $u_{\text{śred}}$ dla sumarycznej liczby n -oznaczeń we wszystkich seriach obliczono korzystając ze wzoru:

$$u_{\text{śred}} = \frac{S_L}{\sqrt{n}}$$

Niepewność bias u_{bias} , będącej propagowaną sumą niepewności średniej i niepewności materiału odniesienia u_{CRM} obliczono korzystając ze wzoru:

$$u_{\text{bias}} = \sqrt{u_{\text{śred}}^2 + u_{\text{CRM}}^2}$$

Obliczono wartość parametru bias dla wartości certyfikowanej x_{CRM} , a następnie sprawdzono jego istotność stosując test t-studenta:

$$\text{bias} = |\bar{x} - x_{\text{CRM}}|$$

$$t_{\text{bias}} = \frac{\text{bias}}{u_{\text{bias}}}$$

Parametr t_{bias} porównano z wartością t_{kr} z tablicy rozkładu testu t-studenta dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i $f = n-1$.

- Jeżeli $t_{\text{bias}} < t_{\text{kr}}$ to bias nie wpływa w sposób istotny na wartość niepewności metody
- Jeżeli $t_{\text{bias}} \geq t_{\text{kr}}$ to bias wnosi istotny udział w budżecie niepewności i został uwzględniony podczas obliczeń niepewności metody

Niepewność metody u_c oraz rozszerzoną niepewność metody U oszacowano na podstawie zależności:

$$u_c = \sqrt{s_I^2 + u_{\text{bias}}^2} \text{ w przypadku gdy } t_{\text{bias}} < t_{\text{kr}}$$

$$u_c = \sqrt{s_I^2 + u_{\text{bias}}^2 + \text{bias}^2} \text{ w przypadku gdy } t_{\text{bias}} \geq t_{\text{kr}}$$

$$U = k \cdot u_c$$

Kryteria akceptacji poszczególnych parametrów (wymagania) wynikały z wartości przyjętych w projekcie SilRef i planach produkcji poszczególnych materiałów.

1.1.1. Technika optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES)

Metody analityczne techniką ICP-OES zostały opracowane na sekwencyjnym spektrometrze emisyjnym ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ULTIMA 2 firmy Horiba Jobin-Yvon. Za pomocą opracowanych metod przeprowadzono:

- wstępną ocenę składu chemicznego i jednorodności krzemu (z wyjątkiem C) oraz stopu żelazokrzemu magnezowego (z wyjątkiem Fe i Si);
- badania stabilności krzemu (z wyjątkiem C) oraz stopu żelazokrzemu magnezowego (z wyjątkiem Fe i Si);
- badania jednorodności krzemu (z wyjątkiem C) oraz stopu żelazokrzemu magnezowego (z wyjątkiem Fe i Si);
- badania w procesie charakteryzowania krzemu (z wyjątkiem C), stopu żelazokrzemu magnezowego (z wyjątkiem Fe i Si) oraz pyłu krzemionkowego (z wyjątkiem C i LOI).

a) Krzem metaliczny

Preparatyka próbek:

0,2 g próbki odważano z dokładnością do 0,0001 g bezpośrednio do zlewki z teflonu (PTFE) o pojemności 150 ml. Próbkę zwilżano wodą i dodawano porcjami 2,5 ml stężonego kwasu azotowego (V) oraz 1,5 ml stężonego kwasu fluorowodorowego. Zlewkę umieszczano na płycie grzewczej do całkowitego odparowania roztworu. Następnie dodawano 10 ml kwasu solnego (1:1) oraz 1 ml nadtlenku wodoru, w celu całkowitego rozтворzenia pozostałego osadu. Roztwór przenoszono ilościowo do probówki typu falcon o pojemności 50 ml, uzupełniano do kreski wodą demineralizowaną i mieszano. Równolegle sporządzano roztwór próbki kontrolnej oraz roztwory kalibracyjne.

Preparatyka próbek do oznaczania boru:

0,5 g próbki odważano z dokładnością do 0,0001 g bezpośrednio do probówki typu falcon. Do próbki dodawano 2,5 ml wody demineralizowanej. Po dodaniu wody, próbki ustawiano na łaźni wodnej, aby były odpowiednio chłodzone, a reakcja nie zachodziła zbyt gwałtownie. Do próbek dodawano następnie 5 ml stężonego kwasu azotowego (V) oraz porcjami najpierw po 250 µl - 2,5 ml stężonego kwasu fluorowodorowego a następnie porcjami po 500 µl kolejne 2 ml tego kwasu. Po dodaniu ostatniej porcji kwasu próbki pod przykryciem ogrzewano do temperatury 60°C przez 2 godziny. Po tym czasie dodawano 0,5 ml nadtlenku wodoru i po godzinie uzupełniano wodą demineralizowaną do objętości 25 ml.

Wybrano następujące linie analityczne (wolne od interferencji): Fe 259,940 nm; Ca 422,673 nm; Al 396,152 nm; Mn 257,610 nm; Ti 336,121 nm; P 178,221 nm; Cu 324,752 nm; Cr 205,552nm; Ni 231,604 nm; B 249,678 nm; V 292,402 nm.

Tabela 1. Parametry pomiarowe

Parametr	Wartość
Moc generatora	1100 W
Przepływ argonu plazmowego	15 l/min
Przepływ argonu przez rozpylacz	0,8 l/min
Przepływ argonu osłonowego	0,2 l/min
Przepływ próbki	1,0 ml/min
Rozpylacz	teflonowy, MIRA MIST
Komora mgielna	teflonowa, cyklonowa
Injektor	Alumina 2 mm

Kalibrację spektrometru przeprowadzono w oparciu o wzorce syntetyczne sporządzone z podstawowych roztworów jednopierwiastkowych, dostępnych handlowo o stężeniu 1000 mg/l. W tabeli 2 przedstawiono skład chemiczny sporządzonych wzorców.

Tabela 2. Skład chemiczny wzorców syntetycznych [mg/l]

	Fe	Al	Ca	Ti	Cr	Ni	Mn	Cu	P	B	V
W1_Si	0,04	0,02	0,02	0,02		0,004			0,004	0,02	0,005
W2_Si	0,2	0,04	0,04	0,04		0,04			0,008	0,5	0,01
W3_Si	0,8	0,4	0,4	0,32		0,2			0,05	1	0,08
W4_Si	7	8	3,6	1		0,6			0,08	2,5	0,5
W5_Si	20	20	12	7		1			0,1	3,5	1,5
W6_Si	80	80	30	15		1,5			0,2	5,5	3

Walidację metody analitycznej przeprowadzono za pomocą CRM-ów IPT 134, IPT 135 (Instituto de Pesquisas Technologicas) oraz wzorca syntetycznego sporządzonego z roztworu podstawowego boru o stężeniu 1000 mg/l. CRM był roztwarzany w taki sam sposób jak próbki do badań. Przeprowadzono 5 serii pomiarów, wykonując 4 niezależne powtórzenia w każdej. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry walidacyjne metody takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność a także niepewność rozszerzoną metody. W tabeli 3 przedstawiono cechy opracowanej metody.

Tabela 3. Wyznaczone parametry walidacyjne metody przeznaczonej do wykonywania badań wstępnych, stabilności, jednorodności oraz charakteryzowania pierwiastków w krzemie metalicznym

Lp.	Cechy metody	Otrzymane wartości i ich opis		Wymagania			
1.	Zakres roboczy	Fe	(0,0010 – 2,0)%		-		
		Ca	(0,0005 – 0,75)%				
		Al	(0,01 – 0,75)%				
		Mn	(0,0001 – 0,0375)%				
		Ti	(0,0005 – 2,5)%				
		P	(0,0001 – 0,0050)%				
		Cu	(0,0001 – 0,0375)%				
		Ni	(0,0001 – 0,0375)%				
		V	(0,0001 – 0,075)%				
		Cr	(0,0001 – 0,0375)%				
		B	(0,0005 – 0,1375)%				
		[%]					
2.	Precyzja		x_{CRM}	CV_r	$CV_r < 15\%$		
		Fe	0,29	1,88			
			0,125	1,31			
		Ca	0,102	2,04			
			0,011	9,83			
		Al	0,085	1,50			
			0,045	1,50			
		Mn	0,0113	2,52			
			0,007	1,67			
		Ti	0,0097	1,20			
			0,0113	1,09			
		P	0,0033	4,30			
		Cu	0,0014	4,26			
			0,0008	5,08			
		Ni	0,0006	7,71			
			0,0005	8,92			
		V	0,0004	6,15			
			0,0003	7,48			
		Cr	0,0011	4,69			
			0,0006	5,76			
		B	0,003	3,07			
				x_{CRM}		CV_R	$CV_R < 15\%$
		Fe	0,29	3,18			
0,125	1,61						
Ca	0,102	5,58					
	0,011	10,4					

			Al	0,085	1,07		
				0,045	1,51		
			Mn	0,0113	2,97		
				0,007	3,23		
			Ti	0,0097	1,33		
				0,0113	1,52		
			P	0,0033	7,39		
			Cu	0,0014	5,49		
				0,0008	6,61		
			Ni	0,0006	7,84		
				0,0005	9,03		
			V	0,0004	11,4		
				0,0003	11,0		
			Cr	0,0011	6,87		
				0,0006	9,39		
			B	0,003	2,94		
				X_{CRM}	R	U_R	
3.	Poprawność (odzysk)		Fe	0,29	94,8	3,5	
				0,125	101,4	2,4	
			Ca	0,102	97,1	3,0	
				0,011	104,5	8,9	
			Al	0,085	99,4	3,5	
				0,045	101,1	6,6	
			Mn	0,0113	95,4	4,5	
				0,007	100,6	4,3	
			Ti	0,0097	99,6	4,1	
				0,0113	101,3	3,5	
			P	0,0033	96,8	6,2	
			Cu	0,0014	118,6	13,1	
				0,0008	118,8	11,4	
			Ni	0,0006	92,4	17,3	
				0,0005	95,1	20,5	
V	0,0004	107,4	24,1				
	0,0003	106,7	32,3				
Cr	0,0011	91,7	9,5				
	0,0006	98,7	16,8				
B	0,003%	112,0	0,1				
						R = (80 – 120)%	
4.	Niepewność rozszerzona			X_{CRM}	U		
				Fe	0,29	0,04	
					0,125	0,005	
				Ca	0,102	0,013	
					0,011	0,003	
				Al	0,085	0,004	
					0,045	0,003	
				Mn	0,0113	0,001	
					0,0070	0,0006	
				Ti	0,0097	0,0005	
					0,0113	0,0005	
				P	0,0033	0,0006	
Cu	0,0014	0,0006					

			0,0008	0,0003	
	Ni		0,0006	0,0002	
			0,0005	0,0001	
	V		0,0004	0,0002	
			0,0003	0,0001	
	Cr		0,0011	0,0003	
			0,0006	0,0002	
	B		0,003	0,0007	

b) Stop żelazokrzemu magnezowego (FSM)

Preparatyka próbek: taka sama jak w przypadku krzemu metalicznego.

Wybrano następujące linie analityczne (wolne od interferencji): Mg 285,213 nm, Al 396,152 nm; Ca 422,673 nm; Ce 413,380 nm; La 333,749 nm; Ba 455,403 nm; Ti 336,121 nm; Cr 205,552 nm; Mn 257,610 nm; P 178,229 nm.

Tabela 4. Parametry pomiarowe

Parametr	Wartość
Moc generatora	1100 W
Przepływ argonu plazmowego	15 l/min
Przepływ argonu przez rozpylacz	0,8 l/min
Przepływ argonu osłonowego	0,2 l/min
Przepływ próbki	1,0 ml/min
Rozpylacz	Teflonowy, MIRA MIST
Komora mgielna	teflonowa, cyklonowa
Injektor	Alumina 2 mm

Kalibrację spektrometru przeprowadzono w oparciu o wzorce syntetyczne, z uwzględnieniem matrycy Fe, sporządzone z podstawowych roztworów jednopierwiastkowych, dostępnych handlowo o stężeniu 1000 mg/l.

W tabeli 5 przedstawiono skład chemiczny sporządzonych wzorców.

Tabela 5. Skład chemiczny wzorców syntetycznych [mg/l]

	Mg	Al	Ca	Ce	La	Ba	Ti	Cr	Mn	P
W1_FSM	20	0,02	200	140	100	32	10	10	60	10
W2_FSM	120	0,2	100	20	20	4	3,2	3,2	48	3,2
W3_FSM	240	2	40	2	2	0,4	0,4	0,4	32	0,4
W4_FSM	360	20	4	0,2	0,2	0,04	0,2	0,2	4	0,2
W5_FSM	480	80	0,4	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,4	0,04

Walidację metody analitycznej przeprowadzono za pomocą CRM-u FSM 347 (NIST). CRM był roztwarzany w taki sam sposób jak próbki do badań. Przeprowadzono 5 serii pomiarów, wykonując 4 niezależne powtórzenia w każdej. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry walidacyjne metody takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność a także niepewność rozszerzoną metody. W tabeli 6 przedstawiono cechy opracowanej metody.

Tabela 6. Wyznaczone parametry walidacyjne metody przeznaczonej do wykonywania badań wstępnych, stabilności, jednorodności oraz charakteryzowania pierwiastków w FSM

Lp.	Cechy metody		Otrzymane wartości i ich opis			Wymagania
1.	Zakres roboczy	Mg	(0,5 – 12)%		-	
		Al	(0,0005 – 2)%			
		Ca	(0,01 – 5)%			
		Ce	(0,0005 – 3,5)%			
		La	(0,0005 – 2,5)%			
		Ba	(0,0005 – 0,8)%			
		Ti	(0,001 – 0,25)%			
		Cr	(0,001 – 0,25)%			
		Mn	(0,005 – 1,5)%			
		P	(0,0005 – 0,25)%			
		[%]				
2.	Precyzja	Powtarzalność		x_{CRM}	CV_r	$CV_r < 15\%$
			Mg	4,49	1,22	
			Al	0,78	0,65	
			Ca	0,81	0,69	
			Ce	0,45	4,00	
			La	0,26	4,26	
			Ba	0,003	2,94	
			Ba	0,10	0,55	
			Ti	0,036	0,92	
			Cr	0,14	3,20	
		Mn	0,53	1,53		
		P	0,023	2,30		
		Precyzja pośrednia		x_{CRM}	CV_R	$CV_R < 15\%$
			Mg	4,49	1,47	
			Al	0,78	2,58	
			Ca	0,81	1,86	
			Ce	0,45	5,35	
			La	0,26	6,36	
			Ba	0,003	3,14	
			Ba	0,10	0,68	
Ti	0,036		3,74			
Cr	0,14		3,74			
Mn	0,53	1,71				
P	0,023	3,45				
3.	Poprawność (odzysk)		x_{CRM}	R	U_R	R = (80 – 120)%; R = (95 – 105)% dla Mg
		Mg	4,49	98,8	3,4	
		Al	0,78	95,8	1,3	
		Ca	0,81	95,4	3,8	
		Ce	0,45	97,8	6,8	
		La	0,26	100,4	7,7	
		Ba	0,003	93,8	0,4	
		Ba	0,10	108,9	0,4	
		Ti	0,036	95,8	8,5	
		Cr	0,14	107,9	6,9	
Mn	0,53	91,2	3,9			

		P	0,023	94,6	4,5	
			X _{CRM}	U		
4.	Niepewność rozszerzona	Mg	4,49	0,20		-
		Al	0,78	0,09		
		Ca	0,81	0,09		
		Ce	0,45	0,06		
		La	0,26	0,04		
		Ba	0,003	0,0004		
		Ba	0,10	0,02		
		Ti	0,036	0,004		
		Cr	0,14	0,03		
		Mn	0,53	0,10		
		P	0,023	0,003		

c) Pył krzemionkowy

Preparatyka próbek:

0,125 g próbki odważano z dokładnością do 0,0001 g bezpośrednio do naczyń wysokociśnieniowych, w których były rozwarzane. Dodawano 8 ml kwasu fluorowodorowego oraz 1,5 ml stężonego kwasu azotowego(V). Tak przygotowaną mieszaninę umieszczano w mineralizatorze mikrofalowym. Po zakończonym procesie rozwarzania, całość przenoszono ilościowo do probówek typu falcon i odparowywano do sucha (temperatura maksymalnie do 100°C). Pozostałość rozwarzano w 5 ml stężonego kwasu solnego, uzupełniano wodą demineralizowaną do objętości 50 ml i mieszano. Równolegle sporządzano roztwór próbki kontrolnej oraz roztwory kalibracyjne i ślepią próbę.



Rys. 2 Próbki pyłu krzemionkowego przygotowane do rozwarzania mikrofalowego

Wybrano następujące linie analityczne (wolne od interferencji): P 178,229 nm; Zn 206,200 nm; Fe 259,940 nm; Al 396,152 nm; Mg 285,213 nm; Ca 422,673 nm; Na 589,592 nm; K 766,490 nm.

Tabela 7. Parametry pomiarowe

Parametr	Wartość
Moc generatora	1100 W
Przepływ argonu plazmowego	15 l/min
Przepływ argonu przez rozpylacz	0,8 l/min
Przepływ argonu ostonowego	0,2 l/min
Przepływ próbki	1,0 ml/min
Rozpylacz	Teflonowy, MIRA MIST
Komora mgielna	teflonowa, cyklonowa
Injektor	Alumina 2 mm

Kalibrację spektrometru przeprowadzono w oparciu o wzorce syntetyczne sporządzone z podstawowych roztworów jednopierwiastkowych, dostępnych handlowo o stężeniu 1000 mg/l. W tabeli 8 przedstawiono skład chemiczny sporządzonych wzorców.

Tabela 8. Skład chemiczny wzorców syntetycznych [mg/l]

	P	Zn	Fe	Mg	Al	Ca	Na	K
W1_SF	0,05	0,02	0,1			2		
W2_SF	0,1	0,08	0,8			5		
W3_SF	0,5	0,5	1,5			10		
W4_SF	1	1,5	3			20		
W5_SF	2	3	6			40		

Walidację metody analitycznej przeprowadzono przy pomocy CRM-u SRM 2696 (NIST). CRM był roztwarzany w taki sam sposób jak próbki do badań. Przeprowadzono 5 serii pomiarów, wykonując 4 niezależne powtórzenia w każdej. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry walidacyjne metody takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność, a także niepewność rozszerzoną metody. W tabeli 9 przedstawiono cechy opracowanej metody.

Tabela 9. Wyznaczone parametry walidacyjne metody przeznaczonej do wykonywania badań w procesie charakteryzowania pierwiastków w pyłe krzemionkowym

Lp.	Cechy metody		Otrzymane wartości i ich opis		Wymagania	
1.	Zakres roboczy	P ₂ O ₅	(0,002 – 0,08)%		-	
		ZnO	(0,0008 – 0,12)%			
		Fe ₂ O ₃	(0,004 – 0,24)%			
		MgO	(0,08 – 1,6)%			
		Al ₂ O ₃	(0,08 – 1,6)%			
		CaO	(0,08 – 1,6)%			
		Na ₂ O	(0,08 – 1,6)%			
		K ₂ O	(0,08 – 1,6)%			
		[%]				
2.	Precyzja	Powtarzalność	X _{CRM}	CV _r	CV _r < 15%	
			P ₂ O ₅	0,0863		0,74
			ZnO	0,051		2,55
			Fe ₂ O ₃	0,055		6,34
			MgO	0,235		2,85
			Al ₂ O ₃	0,208		3,04
			CaO	0,426		2,42
			Na ₂ O	0,129		3,08
	K ₂ O	0,652	2,83			
	Precyzja pośrednia	Precyzja pośrednia	X _{CRM}	CV _R	CV _R < 15%	
			P ₂ O ₅	0,0863		1,62
			ZnO	0,051		4,43
			Fe ₂ O ₃	0,055		7,97
			MgO	0,235		4,01
			Al ₂ O ₃	0,208		4,6
			CaO	0,426		2,71
Na ₂ O			0,129	5,06		
K ₂ O	0,652	3,48				

3.	Poprawność (odzysk)		X_{CRM}	R	U_R	R = (80 – 120)%
		P ₂ O ₅	0,0863	99,6	6,6	
		ZnO	0,051	91,5	10,2	
		Fe ₂ O ₃	0,055	105,9	19,4	
		MgO	0,235	97,1	10,4	
		Al ₂ O ₃	0,208	88,3	3,6	
		CaO	0,426	96,3	3,8	
		Na ₂ O	0,129	101,5	14,6	
		K ₂ O	0,652	101	4,3	
4.	Niepewność rozszerzona		X_{CRM}	U		-
		P ₂ O ₅	0,0863	0,0064		
		ZnO	0,051	0,0065		
		Fe ₂ O ₃	0,055	0,015		
		MgO	0,235	0,030		
		Al ₂ O ₃	0,208	0,052		
		CaO	0,426	0,028		
		Na ₂ O	0,129	0,023		
		K ₂ O	0,652	0,054		

1.1.2. Technika fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WDXRF)

Metody analityczne techniką WDXRF zostały opracowane na dwóch spektrometrach rentgenowskich: Axios MAX firmy Panalytical oraz ZSX Primus firmy Rigaku. Za pomocą opracowanych metod przeprowadzono:

- wstępną ocenę składu chemicznego i jednorodności pyłu krzemionkowego (z wyjątkiem C i LOI) oraz stopu żelazokrzemu magnezowego (Fe i Si);
- badania stabilności pyłu krzemionkowego (z wyjątkiem C i LOI) oraz stopu żelazokrzemu magnezowego (Fe i Si);
- badania jednorodności pyłu krzemionkowego (z wyjątkiem C i LOI) oraz stopu żelazokrzemu magnezowego (Fe i Si);
- badania w procesie charakteryzowania pyłu krzemionkowego (z wyjątkiem C i LOI) oraz stopu żelazokrzemu magnezowego.

a) Pył krzemionkowy

Metoda 1 została opracowana dla próbek przygotowanych w postaci pastylek (badania wstępne, stabilności, jednorodności i charakteryzowania).

Metodę opracowano na spektrometrze ZSX Primus firmy Rigaku. Pomiary wykonywane były z powierzchni koła o średnicy 20 mm.

Preparatyka próbek:

4 g próbki odważano z dokładnością do 0,0001g bezpośrednio na szkiełku zegarkowym. Następnie obok próbki odważano 1 g Licowax (lepiszcza). Próbkę wraz z lepiszczem przenoszono ilościowo do młynka i mielono 15 s. Na prasie hydraulicznej przygotowywano osłonkę z kwasu borowego, następnie umieszczano w niej zmieloną próbkę i prasowano do postaci pastylki.

W tabeli 10 przedstawiono wybrane linie analityczne oraz parametry pracy spektrometru.

Tabela 10. Wybrane linie analityczne oraz parametry pracy spektrometru WDXRF

Parametry	Pierwiastek										
	Si	Zn	P	Fe	Al	Mg	Na	Ca	S	Cl	K
Linia analityczna	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α
Kryształ	PET	LiF1	Ge	LiF1	PET	RX25	RX25	LiF1	Ge	Ge	LiF1
Filtr	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
*Licznik	PC	SC	PC	SC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
Parametry lampy [kV/mA]	50/60	60/66	50/80	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/80	50/50

*PC – licznik proporcjonalno-przepływowo; SC – licznik scyntylicyjny

Kalibrację spektrometru przeprowadzono w oparciu o materiały, których skład określono w trakcie porównań międzylaboratoryjnych organizowanych przez firmę ELKEM (oraz ich syntetycznych mieszanin). W tabeli 11 przedstawiono skład chemiczny wzorców kalibracyjnych.

Tabela 11. Skład chemiczny wzorców kalibracyjnych [%]

	SiO ₂	P ₂ O ₅	ZnO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Cl	SO ₃
W1_1	92,2	0,0301	0,0099	0,944	0,499	1,02	0,473	0,288	1,57	0,0608	0,669
W2_1	82,43	0,037	0,175	5,474	0,745	2,183	1,597	1,749	2,283	0,0755	2,677
W3_1	84,87	0,04	0,13	4,34	0,68	1,89	1,32	1,338	2,10	0,07	2,18
W4_1	87,32	0,03	0,09	3,21	0,62	1,60	1,04	1,02	1,93	0,07	1,67
W5_1	89,76	0,03	0,05	2,08	0,56	1,31	0,75	0,65	1,75	0,06	1,17
W6_1	94,76	0,0723	0,033	0,277	0,281	0,431	0,438	0,169	0,882	-	-
W7_1	99,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
W8_1	96,84	0,0356	0,003	0,058	0,182	0,219	0,278	0,195	0,301	0,0108	0,210
W9_1	90,58	0,029	0,0370	2,324	0,459	0,793	0,969	0,461	1,308	0,007	0,471
W10_1	97,01	0,0403	0,005	0,056	0,213	0,15	0,302	0,193	0,245	0,0072	0,177

Walidację metody analitycznej przeprowadzono przy pomocy CRM-u SRM 2696 (NIST), dla Cl i SO₃ walidację przeprowadzono za pomocą materiału odniesienia pozyskanego w ramach porównań międzylaboratoryjnych, organizowanych przez firmę ELKEM o symbolu MS 21D. Materiał do badań walidacyjnych był przygotowywany taki sam sposób jak próbki do badań. Przeprowadzono 5 serii pomiarów, wykonując 4 niezależne powtórzenia w każdej. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry walidacyjne metody takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność, a także niepewność rozszerzoną metody. W tabeli 12 przedstawiono cechy opracowanej metody.

Tabela 12. Wyznaczone parametry walidacyjne metody przeznaczonej do wykonywania badań stabilności, jednorodności oraz w procesie charakteryzowania pierwiastków w pyłe krzemionkowym

Lp.	Cechy metody	Otrzymane wartości i ich opis			Wymagania	
1.	Zakres roboczy	SiO ₂	(82,43 – 99,90)%		-	
		P ₂ O ₅	(0,029 – 0,723)%			
		ZnO	(0,003 – 0,175)%			
		Fe ₂ O ₃	(0,056 – 5,474)%			
		Al ₂ O ₃	(0,182 – 0,745)%			
		MgO	(0,15 – 2,183)%			
		CaO	(0,278 – 1,597)%			
		Na ₂ O	(0,193 – 1,749)%			
		K ₂ O	(0,245 – 2,283)%			
		Cl	(0,0072 – 0,0755)%			
		SO ₃	(0,177 – 2,677)%			
		[%]				
2.	Precyzja	Powtarzalność		X _{CRM}	CV _r	CV _r < 15%
			SiO ₂	95,61	0,07	
			P ₂ O ₅	0,0863	0,95	
			ZnO	0,051	0,78	
			Fe ₂ O ₃	0,055	4,68	
			Al ₂ O ₃	0,208	1,06	
			MgO	0,235	1,08	
			CaO	0,426	0,21	
			Na ₂ O	0,129	1,72	
			K ₂ O	0,652	0,17	
			Cl	0,0098	6,01	
	SO ₃	0,722	0,35			
		Precyzja pośrednia		X _{CRM}	CV _R	CV _R < 15%
			SiO ₂	95,61	0,11	
			P ₂ O ₅	0,0863	8,37	
			ZnO	0,051	3,41	
			Fe ₂ O ₃	0,055	5,05	
			Al ₂ O ₃	0,208	3,5	
			MgO	0,235	1,11	
			CaO	0,426	1,1	
			Na ₂ O	0,129	2,35	
			K ₂ O	0,652	0,32	
Cl			0,0098	7,35		
SO ₃	0,722	0,81				
3.	Poprawność (odzysk)		X _{CRM}	R	U _R	R = (80 – 120)% R = (95 – 105)% dla SiO ₂
		SiO ₂	95,61	99,9	0,4	
		P ₂ O ₅	0,0863	99,2	6,7	
		ZnO	0,051	92,9	10,4	
		Fe ₂ O ₃	0,055	87,3	21,4	
		Al ₂ O ₃	0,208	92	3,6	
		MgO	0,235	101,9	10,1	
		CaO	0,426	100,2	3,8	
		Na ₂ O	0,129	98,1	14,9	
		K ₂ O	0,652	99,9	6,7	

		Cl	0,0098	90,1	0,5		
		SO ₃	0,722	100,4	5,3		
4.	Niepewność rozszerzona		X _{CRM}	U			
			SiO ₂	95,61	0,43		
			P ₂ O ₅	0,0863	0,016		
			ZnO	0,051	0,0074		
			Fe ₂ O ₃	0,055	0,012		
			Al ₂ O ₃	0,208	0,037		
			MgO	0,235	0,025		
			CaO	0,426	0,019		
			Na ₂ O	0,129	0,020		
			K ₂ O	0,652	0,028		
			Cl	0,0098	0,0024		
			SO ₃	0,722	0,040		

Metoda 2 została opracowana dla próbek przygotowanych w postaci pereł boranowych (badania w procesie charakteryzowania).

Metodę opracowano na spektrometrze Axios MAX firmy Panalytical. Pomiary wykonywane były z powierzchni koła o średnicy 27 mm.

Preparatyka próbek:

4 g topnika (czteroboran litu) odważano bezpośrednio do tygla platynowego i formowano wgłębienie. Do osobnego naczynia odważano pozostałą część topnika (3 g) oraz 0,7 g próbki – całość dokładnie mieszano. Mieszaninę próbki z topnikiem ostrożnie przenoszono do tygla, wsypując ją delikatnie na uformowany wcześniej topnik, tak aby próbka nie dotykała ścianek tygla. Na próbkę наносono 1 ml 10% roztworu NaOH, tygiel umieszczano na płycie grzewczej (150°C) aż do wysuszenia. Tak przygotowaną mieszaninę umieszczano w stapiarce.

W tabeli 13 przedstawiono wybrane linie analityczne oraz parametry pracy spektrometru WDXRF.

Tabela 13. Linie analityczne oraz parametry pracy spektrometru WDXRF

Parametry	Pierwiastek									
	Al	Ca	Fe	Na	K	Mg	P	S	Zn	Cl
Linia analityczna	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα	Kα
Kryształ	PE 002	LiF 200	LiF 220	TIAP 100	LiF 200	PX1	Ge 111	Ge 111	LiF 200	Ge 111
Filtr	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
*Licznik	PC	PC	SC	PC	PC	PC	PC	PC	SC	PC
Parametry lampy [kV/mA]	25/160	30/133	60/66	25/160	25/160	25/160	25/160	25/160	60/66	25/160
Czas pomiaru [s]	40	20	30	30	20	20	20	20	20	40

*PC – licznik proporcjonalno-przepływowy; SC – licznik scyntylacyjny

Kalibrację spektrometru przeprowadzono w oparciu o materiały pochodzące z porównań międzylaboratoryjnych organizowanych przez firmę ELKEM oraz wzorców syntetycznych (do oznaczania Cl). W tabeli 14 przedstawiono skład chemiczny wzorców kalibracyjnych.

Tabela 14. Skład chemiczny wzorców kalibracyjnych [%]

	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	ZnO
O-SiO ₂ (ślepa)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O-SiO ₂ -Cl 10 μL	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
O-SiO ₂ -Cl 25 μL	-	-	-	-	-	-	-	-	0,025	-
O-SiO ₂ -Cl 50 μL	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	-
O-SiO ₂ -Cl 75 μL	-	-	-	-	-	-	-	-	0,075	-
W1_2	0,1873	0,292	-	0,209	0,312	0,24	0,037	0,229	0,024	0,0043
W2_2	0,436	0,725	3,404	0,449	1,372	0,792	0,0474	0,443	0,024	0,0241
W3_2	0,812	1,333	3,113	0,65	1,537	0,995	0,0661	1,71	0,0165	0,0642
W4_2	0,235	0,279	0,143	0,182	0,221	0,132	0,035	0,242	0,0546	0,0066
W5_2	0,499	0,473	0,944	0,288	1,57	1,02	0,0301	0,669	0,0668	0,0099
W6_2	0,745	1,597	5,474	1,749	2,283	2,183	0,037	2,677	0,0755	0,141
W7_2	0,459	0,969	2,324	0,461	1,308	0,793	0,029	0,471	0,0070	0,0369
W8_2	0,213	0,302	0,056	0,193	0,245	0,15	0,0403	0,177	0,0072	0,0050
W9_2	0,208	0,426	0,055	0,129	0,652	0,235	0,0863	-	-	0,0410

Walidację metody analitycznej przeprowadzono przy pomocy materiału pozyskanego w ramach badań międzylaboratoryjnych organizowanych przez norweską firmę ELKEM o symbolu MS 21D. Materiał do badań walidacyjnych był przygotowywany w taki sam sposób jak próbki do badań. Przeprowadzono 5 serii pomiarów, wykonując 4 niezależne powtórzenia w każdej. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry walidacyjne metody takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność, a także niepewność rozszerzoną metody. W tabeli 15 przedstawiono cechy opracowanej metody.

Tabela 15. Wyznaczone parametry walidacyjne metody przeznaczonej do wykonywania badań w procesie charakteryzowania pierwiastków w pyłe krzemionkowym

Lp.	Cechy metody		Otrzymane wartości i ich opis			Wymagania
1.	Zakres roboczy		P ₂ O ₅	(0,029 – 0,0863)%		-
			ZnO	(0,0043 – 0,140)%		
			Fe ₂ O ₃	(0,055 – 3,404)%		
			Al ₂ O ₃	(0,208 – 0,812)%		
			MgO	(0,132 – 2,183)%		
			CaO	(0,279 – 1,333)%		
			Na ₂ O	(0,129 – 1,749)%		
			K ₂ O	(0,221 – 2,283)%		
			Cl	(0,177 – 2,677)%		
			SO ₃	(0,0072 – 0,0755)%		
			[%]			
2.	Precyzja	Powtarzalność		X _{CRM}	CV _r	CV _r < 15%
			P ₂ O ₅	0,0276	1,51	
			ZnO	0,0201	2,38	
			Fe ₂ O ₃	2,317	3,59	

			Al ₂ O ₃	0,633	1,84			
			MgO	0,629	0,74			
			CaO	0,398	1,34			
			Na ₂ O	0,448	3,69			
			K ₂ O	0,925	0,56			
			Cl	0,722	1,67			
			SO ₃	0,0098	10,9			
				x _{CRM}	CV _R			
		Precyzja pośrednia	P ₂ O ₅	0,0276	1,5	CV _R < 15%		
			ZnO	0,0201	2,22			
			Fe ₂ O ₃	2,317	3,15			
			Al ₂ O ₃	0,633	2,24			
			MgO	0,629	1,13			
			CaO	0,398	1,25			
			Na ₂ O	0,448	6,02			
			K ₂ O	0,925	0,85			
			Cl	0,722	2,07			
			SO ₃	0,0098	12,57			
				x _{CRM}	R		U _R	
3.	Poprawność (odzysk)		P ₂ O ₅	0,0276	96,8		5,9	R = (80 – 120)%; R = (95 – 105)% dla Fe ₂ O ₃
		ZnO	0,0201	115	6,0			
		Fe ₂ O ₃	2,317	95,4	2,9			
		Al ₂ O ₃	0,633	103,6	3,3			
		MgO	0,629	97,3	4,2			
		CaO	0,398	97,8	1,3			
		Na ₂ O	0,448	98,1	6,3			
		K ₂ O	0,925	101,4	3,1			
		Cl	0,722	102,2	5,2			
		SO ₃	0,0098	100,6	0,8			
					x _{CRM}	U		
4.	Niepewność rozszerzona	P ₂ O ₅	0,0276	0,0025	-			
		ZnO	0,0201	0,0062				
		Fe ₂ O ₃	2,317	0,47				
		Al ₂ O ₃	0,633	0,058				
		MgO	0,629	0,030				
		CaO	0,398	0,021				
		Na ₂ O	0,448	0,061				
		K ₂ O	0,925	0,033				
		Cl	0,722	0,058				
		SO ₃	0,0098	0,0025				

b) Stop żelazokrzemu magnezowego (FSM)

Metoda 3 została opracowana dla próbek przygotowanych w postaci pastylek (badania wstępne, stabilności, jednorodności i charakteryzowania – Fe i Si).

Metodę opracowano na spektrometrze Axios MAX firmy Panalytical. Pomiary wykonywane były z powierzchni koła o średnicy 20 mm.

Preparatyka próbek:

4 g próbki odważano z dokładnością do 0,0001 g bezpośrednio na szkiełku zegarkowym. Następnie obok próbki odważano 1 g Licowax (lepiszcza). Próbkę wraz z lepiszczem mielono 60 s w młynku. Na prasie hydraulicznej przygotowywano osłonkę z kwasu borowego, następnie umieszczano w niej zmieloną próbkę i prasowano do postaci pastylki.

W tabeli 16 przedstawiono wybrane linie analityczne oraz parametry pracy spektrometru WDXRF.

Tabela 16. Linie analityczne oraz parametry pracy spektrometru WDXRF

Parametr	Wartość	
	Fe	Si
Linia analityczna	K α	K α
Kryształ	LiF 200	PE 002
Filtr	Al 750 μ m	–
*Licznik	SC	PC
Parametry lampy [kV/mA]	60/66	25/160
Czas pomiaru [s]	20	20

*PC – licznik proporcjonalno-przepływowy; SC – licznik scyntylicyjny

Kalibrację spektrometru przeprowadzono w oparciu o materiały pochodzące z porównań międzylaboratoryjnych organizowanych przez firmę ELKEM oraz ich mieszanin. W tabeli 17 przedstawiono skład chemiczny wzorców kalibracyjnych.

Tabela 17. Skład chemiczny wzorców kalibracyjnych [%]

	W1_3	W2_3	W3_3	W4_3	W5_3	W6_3	W7_3	W8_3	W9_3	W10_3	W11_3	W12_3	W13_3
Fe	42,57	48,24	45,22	41,70	40,53	45,18	45,04	38,2	47,12	42,58	44,34	41,12	43,4
Si	46,71	45,58	44,24	45,21	43,71	45,63	45,38	45,4	46,56	44,97	44,48	44,46	42,05

Walidację metody analitycznej przeprowadzono przy pomocy CRM-u NCS HC 28610 Re-Mg Alloy. CRM był przygotowywany taki sam sposób, jak próbki do badań. Przeprowadzono 5 serii pomiarów, wykonując 4 niezależne powtórzenia w każdej. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry walidacyjne metody takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność a także niepewność rozszerzoną metody. W tabeli 18 przedstawiono cechy opracowanej metody.

Tabela 18. Wyznaczone parametry walidacyjne metody przeznaczonej do wykonywania badań stabilności, jednorodności oraz w procesie charakteryzowania Si i Fe w FSM

Lp.	Cechy metody		Otrzymane wartości i ich opis			Wymagania	
1.	Zakres roboczy		Fe	(38,20 – 48,24)%		-	
			Si	(42,05 – 46,71)%			
			[%]				
2.	Precyzja	Powtarzalność		X_{CRM}	CV_r	$CV_r < 15\%$	
			Fe	43,4	0,2		
			Si	42,05	0,29		
		Precyzja pośrednia		X_{CRM}	CV_R	$CV_R < 15\%$	
			Fe	43,4	0,19		
			Si	42,05	0,25		
3.	Poprawność (odzysk)			X_{CRM}	R	U_R	R = (95 - 105)%
			Fe	43,4	101,1	0,01	
			Si	42,05	99,6	0,24	
4.	Niepewność rozszerzona			X_{CRM}	U		-
			Fe	43,4	1,0		
			Si	42,05	0,41		

Metoda 4 została opracowana dla próbek przygotowanych w postaci pereł boranowych (badania w procesie charakteryzowania).

Metodę opracowano na spektrometrze Axios MAX firmy Panalytical. Pomiary wykonywane były z powierzchni koła o średnicy 27 mm.

Preparatyka próbek:

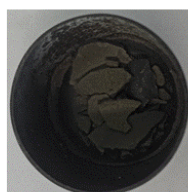
Próbkę o masie 0,2 g odważano do tygla cyrkonowego na wadze analitycznej. Następnie odważano 2 g Na_2O_2 i 1,5 g Na_2CO_3 oraz 0,1 g $SrCO_3$ jako wzorca wewnętrznego. Próbkę umieszczano w stapiarce i stapiano stosując opracowany na potrzeby niniejszej pracy program. Po stopieniu powstałą próbkę rozdrabniano. Do tygla platynowego odważano 4 g topnika LiB_4O_7 , na odważony topnik układano kawałki próbki (3 g), próbkę przykrywano pozostałą część topnika (3 g) i ponownie stapiano.



0,2 g próbki + 2 g Na_2O_2 + 1,5 g Na_2CO_3 + 0,1 g $SrCO_3$ (tygiel cyrkonowy)



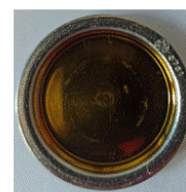
Stapiarka (FSM-OXY)



Rozkruszona próbka



4 g LiB_4O_7 (topnik) + 3 g „skruszonej” próbki – pokrytej pozostałą częścią topnika (3 g) – tygiel platynowy



Perła boranowa

Rys. 3 Schemat preparatyki próbek stopu FSM przez stapianie do pereł boranowych

W tabeli 19 przedstawiono wybrane linie analityczne oraz parametry pracy spektrometru WDXRF.

Tabela 19. Linie analityczne oraz parametry pracy spektrometru WDXRF

Parametry	Pierwiastek/wartość						
	Fe	Mg	Ca	Ce	La	Mn	Sr
Linia analityczna	K α	K α	K α	L α	L α	K α	K α
Kryształ	LiF 200	PX1	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 200
Filtr	–	–	–	–	–	–	Al 750 μ m
*Licznik	SC	PC	PC	PC	PC	PC	SC
Parametry lampy [kV/mA]	60/66	25/160	30/133	50/80	50/80	60/66	60/66
Czas pomiaru [s]	12	30	30	30	30	30	12

*PC – licznik proporcjonalno-przeptywowy; SC – licznik scyntylicyjny

Kalibrację spektrometru przeprowadzono w oparciu o certyfikowane materiały odniesienia firmy NIST i wzorce syntetyczne z dodatkiem wzorca wewnętrznego SrCO₃ w postaci pereł boranowych o zawartości analizowanych pierwiastków przedstawionej w tabeli 20.

Tabela 20. Skład chemiczny wzorców kalibracyjnych [%]

	Fe	Mg	Ca	Ce	La	Mn	Sr
W1_4	32,89	3,37	0,61	0,34	0,20	0,40	0,047
W2_4	39,46	4,04	0,80	0,41	0,23	0,48	0,042
W3_4	48,23	4,94	0,89	0,50	0,29	0,58	0,052
W4_4	43,85	4,49	0,81	0,45	0,26	0,53	0,047
W5_4	43,85	4,49	0,81	0,45	0,26	0,53	0,047
W6_4	50,21	–	–	–	–	–	0,047
W7_4	45,15	–	–	–	–	–	0,047
W8_4	40,05	–	–	–	–	–	0,047

Walidację metody analitycznej przeprowadzono z użyciem rynkowo dostępnego CRM-u SRM 347 (NIST). CRM był przygotowywany taki sam sposób jak próbki do badań. Przeprowadzono 5 serii pomiarów, wykonując 4 niezależne powtórzenia w każdej. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry walidacyjne metody takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność a także niepewność rozszerzoną metody. W tabeli 21 przedstawiono cechy opracowanej metody.

Tabela 21. Wyznaczone parametry walidacyjne metody przeznaczonej do wykonywania badań w procesie charakteryzowania pierwiastków w FSM

Lp.	Cechy metody		Otrzymane wartości i ich opis		Wymagania	
1.	Zakres roboczy		Fe	(32,89 – 50,21)%	-	
			Mg	(3,37 – 5,52)%		
			Ca	(0,61 – 0,89)%		
			La	(0,20 – 0,88)%		
			Ce	(0,34 – 1,86)%		
			Mn	(0,40 – 0,58)%		
			[%]			
2.	Precyzja	Powtarzalność	X _{CRM}	CV _r	CV _r < 15%	
			Fe	43,71		0,14
			Mg	4,49		1,18

			Ca	0,81	0,4	CV _R < 15%
			La	0,26	1,51	
			Ce	0,45	0,88	
			Mn	0,53	0,7	
		Precyzja pośrednia	X _{CRM}	CV _R		
			Fe	43,71	0,13	
			Mg	4,49	1,2	
			Ca	0,81	0,41	
			La	0,26	1,52	
			Ce	0,45	0,88	
			Mn	0,53	0,7	
3.	Poprawność (odzysk)	X _{CRM}	R	U _R	R = (80 – 120)% R = (95 – 105)% - dla Fe i Mg	
		Fe	43,71	99,8		0,2
		Mg	4,49	98,9		3,4
		Ca	0,81	97,3		3,8
		La	0,26	98,1		7,8
		Ce	0,45	97,6		6,7
		Mn	0,53	99,7		3,8
4.	Niepewność rozszerzona	X _{CRM}	U		-	
		Fe	43,71	0,15		
		Mg	4,49	0,18		
		Ca	0,81	0,031		
		La	0,26	0,022		
		Ce	0,45	0,031		
		Mn	0,53	0,021		

1.1.3. Analiza elementarna z detekcją w podczerwieni (IR)

Metoda analityczna dla oznaczania węgla techniką IR została opracowana na analizatorze elementarnym Elementrac CS firmy Eltra.

Opracowana metoda umożliwiła przeprowadzenie badań wstępnych, stabilności, jednorodności oraz charakteryzowania C w krzemie metalicznym oraz pyłe krzemionkowym.

Preparatyka próbek była następująca: próbki mierzone były bezpośrednio z dodatkiem wolframu jako akceleratora (mieszano 0,1 g próbki i 1,5 g wolframu drobnoziarnistego w tyglu ceramicznym).

Przygotowaną próbkę umieszczano na półce pieca. Wybierano opracowany w niniejszej pracy program analityczny o nazwie SILREF - MS, wprowadzano nazwę i masę próbki oraz wykonywano pomiar. Równolegle mierzono próbkę kontrolną. W przypadku uzyskania poprawnego wyniku próbki wzorcowej wynik próbki badanej był akceptowany.

W tabeli 22 przedstawiono parametry pracy analizatora.

Tabela 22. Parametry pracy analizatora

Pomiar ślepej próbki	Czas alternatywny	65 s
Piec	Czas płukania	2 s
	Przepływ płukania	180 l/h
Stabilizacja	Minimalny czas	40 s
	Maksymalny czas	60 s
Analiza	Przepływ	180 l/h
	Napięcie	100%
Oczyszczanie pieca	Czas odkurzania	5 s

Kalibrację analizatora przeprowadzono w oparciu o materiały pochodzące z porównań międzylaboratoryjnych organizowanych przez firmę ELKEM. W tabeli 23 przedstawiono zawartość C w poszczególnych materiałach.

Tabela 23. Skład chemiczny wzorców kalibracyjnych [%]

	C
W1_IR	0,735
W2_IR	0,857
W3_IR	0,618
W4_IR	1,612
W5_IR	1,185

Walidację metody analitycznej przeprowadzono przy pomocy materiału pozyskanego w ramach porównań międzylaboratoryjnych organizowanych przez norweską firmę ELKEM o symbolu MS 20A. Materiał do badań walidacyjnych był przygotowywany taki sam sposób jak próbki do badań. Przeprowadzono 5 serii pomiarów, wykonując 4 niezależne powtórzenia w każdej. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry walidacyjne metody takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność, a także niepewność rozszerzoną metody. W tabeli 24 przedstawiono cechy opracowanej metody.

Tabela 24. Wyznaczone parametry walidacyjne metody przeznaczonej do wykonywania badań wstępnych, stabilności, jednorodności oraz w procesie charakteryzowania C w pyłe krzemionkowym oraz krzemie metalicznym

Lp.	Cechy metody	Otrzymane wartości i ich opis			Wymagania	
1.	Zakres roboczy	C	(0,735 – 1,612)%		-	
			[%]			
2.	Precyzja	Powtarzalność	X_{CRM}	CV_r	$CV_r < 15\%$	
		C	1,473	1,88		
		Precyzja pośrednia	X_{CRM}	CV_R	$CV_R < 15\%$	
		C	1,473	2,19		
3.	Poprawność (odzysk)		X_{CRM}	R	U_R	R = (95 - 105)%
		C	1,473	99,1	2,3	
4.	Niepewność rozszerzona		X_{CRM}	U		-
		C	1,473	0,073		

1.2. Wytworzenie trzech materiałów przeznaczonych na CRM-y

Prace rozpoczęto od wytworzenia materiałów – kandydatów na CRM-y, dla trzech typów materiałów krzemowych: pyłu krzemionkowego (Si-SF-3), krzemu metalicznego (Si-2) oraz stopu żelazokrzemu magnezowego (Si-FSM-4). Materiały o odpowiednim składzie i jednorodności zostały przesłane do Łukasiewicz-IMN przez partnera przemysłowego – norweską firmę ELKEM. Pył krzemionkowy, który stanowi pył odbierany z gazów odlotowych z pieców podczas produkcji krzemu metalicznego oraz krzem – otrzymano w postaci gotowych proszków. Produkcja w Elkem w Kristiansand (Norwegia) obejmowała przesiewanie i wstępną homogenizację ujednorodnienie. Pył krzemionkowy i krzem przesiano do frakcji <0,1 mm (zastosowano przesiewacz firmy Retsch). Górną i dolną frakcję obu materiałów odrzucano. Cały materiał przesiewano w partiach po 500-800 gramów. Wytworzone frakcje przenoszono do 10 litrowych pojemników plastikowych. Po uzyskaniu odpowiedniej ilości materiału, całość umieszczana była w dzielniku prób i rozsypany na 8 pojemników – taka procedura zapewniła jednorodną dystrybucję materiału pomiędzy pojemnikami. Po zakończeniu przesiewania i produkcji, pojemniki z pyłem krzemionkowym i krzemem zostały wysłane do Łukasiewicz-IMN.



Rys. 4. Materiał (pył krzemionkowy oraz krzem) zapakowany i gotowy do wysyłki do Łukasiewicz-IMN.

Odebrane materiały poddano badaniom wstępnym – wstępnej ocenie jednorodności oraz wstępnej ocenie składu chemicznego. Dla krzemu oznaczonego symbolem Si-2 wykorzystano technikę ICP-OES do oznaczenia zawartości Fe, Al, Ca, Ti, Cr, Ni, V, Mn, Cu, P, B oraz analizę elementarną z detekcją w podczerwieni (IR) do oznaczenia zawartości C. Natomiast dla Si-SF-3 wybrano technikę XRF dla wszystkich pierwiastków, z wyjątkiem strat przy prażeniu (LOI), które oznaczono metodą wagową. Opracowane metody opisano w pkt. VI.1.1. Próbkę do badań pobrane zostały z trzech losowo wybranych pojemników. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 25a oraz 25b.

Tabela 25a. Wyniki badań wstępnych dla materiału Si-SF-3

	Planowany status	Planowany skład [%]	zawartość [%] (XRF)			CV [%]
Si	Certyfikowany	39,7-46,2	40,0	39,8	39,9	0,3
Fe	Certyfikowany	0-1,4*	4,8*	4,6*	4,5*	3,3
Al	Certyfikowany	0-1,6	0,42	0,42	0,42	0
Ca	Certyfikowany	0-1,4	0,26	0,26	0,27	2,2
Na	Certyfikowany	0-1,5	0,55	0,53	0,53	2,2
K	Certyfikowany	0-2,5	1,44	1,45	1,44	0,4
Mg	Certyfikowany	0-1,8	0,85	0,85	0,84	0,7
Cl	Certyfikowany	0-0,5	0,047	0,050	0,048	3,2
P	Certyfikowany	0-0,15	0,022	0,022	0,021	2,7
S	Certyfikowany	0-0,8	0,38	0,37	0,38	1,5
Zn	Certyfikowany	0-0,1	0,047	0,053	0,053	6,8
			Zawartość [%] (IR)			
C	Certyfikowany	0-2	1,42	1,38	1,36	2,2
			zawartość [%] (metoda klasyczna)			
LOI	Certyfikowany	0-6	2,25	2,30	2,31	1,4

*wartość wyższa niż planowana, została zaakceptowana przez kierownictwo projektu SiRef

Tabela 25b. Wyniki badań wstępnych dla materiału Si-2

	Planowany status	Planowany skład [%]	zawartość [%] (ICP-OES)			CV [%]
Fe	Certyfikowany	0,05-2	0,347	0,345	0,346	0,3
Al	Certyfikowany	0,005-2	0,180	0,176	0,182	1,7
Ca	Certyfikowany	0,005-1	0,059	0,058	0,058	1,0
Ti	Certyfikowany	0,005-0,2	0,028	0,027	0,030	5,4
Cr	Certyfikowany	<0,01	0,0022	0,0021	0,0021	2,7
Ni	Certyfikowany	<0,01	0,0013	0,0013	0,0013	0
V	Certyfikowany	<0,01	0,0012	0,0012	0,0013	4,7
Mn	Certyfikowany	<0,01	0,0042	0,0041	0,0042	1,4
Cu	Certyfikowany	<0,01	0,0028	0,0026	0,0026	3,1
P	Certyfikowany	0,0005-0,005	0,0013	0,0012	0,0014	2,3
B	Certyfikowany	0,0005-0,005	0,0040	0,0042	0,0043	3,7
			zawartość [%] (IR)			
C	Certyfikowany	0,001-0,01	0,045	0,042	0,043	3,5

Na podstawie wyznaczonej wartości współczynnika zmienności CV, który dla wszystkich zanieczyszczeń (pierwiastków, których zawartość nie przekracza 1%) wynosił poniżej 15%, natomiast dla składników stopowych (pierwiastki, których zawartość przekracza 1%) poniżej 5% zaklasyfikowano materiały do dalszych badań, ponieważ charakteryzowały się odpowiednią jednorodnością, a skład chemiczny był zgodny z zaplanowanym. Współczynnik zmienności (CV) obliczono na podstawie wzoru [52]:

$$CV = \frac{s}{x} \times 100\%$$

gdzie:

s – odchylenie standardowe obliczone dla trzech uzyskanych wyników;

x – średnia arytmetyczna dla trzech uzyskanych wyników.

Stop żelazokrzemu magnezowego został dostarczony przez Elkem Chicoutimi w Kanadzie. Materiał, w postaci bryłek metalu, wymagał kruszenia przed przesiewaniem. Ze względów bezpieczeństwa (ryzyko wybuchu) kruszenie i przesiewanie zostało przeprowadzone przez lokalną kanadyjską firmę, z której usług korzysta oddział Elkem w Chicoutimi. Firma ta posiada niezbędny sprzęt do kruszenia tego typu materiałów w atmosferze obojętnej. Przygotowany materiał został wysłany do oddziału Elkem w Wielkiej Brytanii a następnie do Łukasiewicz – IMN. W tabeli 26 przedstawiono wstępny ich skład.

Tabela 26. Wstępny skład chemiczny FSM-ów dostarczonych przez firmę ELKEM

	Planowany status	Planowany skład [%]	zawartość [%] (ICP-OES)	
			Si-FSM-2	Si-FSM-3
Mg	Certyfikowany	3-10	7,5	2,4
Al	Certyfikowany	0-1,5	0,62	0,74
Ca	Certyfikowany	0,2-4	2,9	0,30
Ce	Certyfikowany	0-3	0,49	0,19
La	Certyfikowany	0-2	0,27	0,11
Ba	Certyfikowany	0-0,5	0,0050	0,0030
Ti	Certyfikowany	< 0,2	0,044	0,070
Cr	Certyfikowany	0-0,2	0,029	0,071
Mn	Certyfikowany	0,1-1	0,39	0,24
P	Certyfikowany	0-0,2	0,011	0,011
			zawartość [%] (XRF)	
Si	Certyfikowany	40-50	44,5	45,5
Fe	Certyfikowany	reszta	41,4	49,0

Materiał oznaczony symbolem Si-FSM-3 zawierał zbyt niską, z punktu widzenia technologicznego, zawartość Mg. W celu uzyskania materiału o zadowalającej zawartości tego pierwiastka, przeprowadzono próbę zmieszania dwóch materiałów FSM (Si-FSM-2) i (Si-FSM-3) w odpowiedniej proporcji. Pierwszą próbę przeprowadzono w małej skali, mieszając FSM o najwyższej oraz o najniższej zawartości Mg w stosunku 1:1. Pobrano po 1 kg każdego z tych materiałów i umieszczono w mieszalniku. Materiał mieszano 1h w mieszalniku typu V, po tym czasie pobrano z różnych punktów 5 próbek do badań, w celu sprawdzenia składu oraz jednorodności uzyskanego materiału. Badania przeprowadzono techniką ICP-OES (Mg, Al, Ca, Ce, La, Ba, Ti, Cr, Mn, P) oraz XRF (Fe, Si). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 26a.

Tabela 26a. Analiza stopu FSM, po 1h mieszania (materiały Si-FSM-2 i Si-FSM-3 zmieszane w stosunku 1:1)

	zawartość [%] (ICP-OES)					CV [%]
	1	2	3	4	5	
Mg	5,13	5,14	5,06	5,00	5,18	1,4
Al	0,63	0,65	0,68	0,68	0,64	3,5
Ca	1,60	1,60	1,58	1,61	1,58	0,8
Ce	0,34	0,31	0,35	0,31	0,30	6,7
La	0,18	0,18	0,16	0,18	0,18	5,1
Ba	0,0043	0,0037	0,0040	0,0039	0,0039	5,5
Ti	0,053	0,054	0,052	0,052	0,053	1,6
Cr	0,047	0,049	0,048	0,046	0,046	2,8
Mn	0,33	0,32	0,32	0,31	0,33	2,6
P	0,011	0,012	0,011	0,011	0,010	6,4
	zawartość [%] (XRF)					
Si	45,1	45,3	45,1	45,0	45,3	0,3
Fe	45,1	45,3	45,0	45,2	45,0	0,3

Na podstawie powyższych wyników stwierdzono, że uzyskany materiał jest jednorodny (wartości współczynników zmienności spełniają kryteria podane pod tabelą 24b).

W celu otrzymania zadowalającej ilości materiału przeznaczonego na CRM typu FSM, wykorzystano mieszalnik typu V o maksymalnym załadunku 50 kg (rysunek 5). Do mieszalnika wprowadzono 22 kg FSM o najwyższej zawartości Mg (Si-FSM-2) oraz 11 kg FSM o najniższej zawartości magnezu (Si-FSM-3). Po 11 godzinach mieszania (z uwagi na nagrzewanie się komory mieszalnika proces podzielono na 3 etapy: dwa po 4 godziny i jeden przez 3 godziny) pobrano 3 próbki z trzech skrajnych miejsc mieszalnika (z każdej próbki wykonano po dwa równoległe oznaczenia) i przeprowadzono analizy chemiczne (ICP-OES, XRF), które pozwoliły zaakceptować materiał pod względem zawartości magnezu, którą określono na poziomie 5,6%. Wyniki analizy powstałej mieszaniny (Si-FSM-4) przedstawiono w tabeli 26b.



Rys. 5. Mieszalnik typu V do przygotowania mieszaniny FSM o odpowiedniej zawartości magnezu.

Tabela 26b. Wyniki badań wstępnych dla materiału Si-FSM-4, po 11 h mieszania (materiały Si-FSM-2 i Si-FSM-3 zmieszane w stosunku 2:1)

	zawartość [%] (ICP-OES)						CV [%]
	Próbka 1		Próbka 2		Próbka 3		
Mg	5,64	5,62	5,76	5,73	5,67	5,79	1,2
Al	0,68	0,68	0,67	0,68	0,65	0,67	1,7
Ca	1,94	1,90	1,88	1,96	1,91	1,92	1,5
Ce	0,34	0,33	0,33	0,34	0,33	0,33	1,5
La	0,21	0,21	0,20	0,21	0,21	0,21	2,0
Ba	0,0052	0,0054	0,0052	0,0054	0,0053	0,0052	1,9
Ti	0,049	0,048	0,046	0,050	0,048	0,048	2,8
Cr	0,041	0,040	0,039	0,040	0,039	0,039	2,1
Mn	0,36	0,36	0,35	0,35	0,35	0,35	1,5
P	0,016	0,017	0,017	0,017	0,017	0,016	3,1
	zawartość [%] (XRF)						
Fe	43,9	44,1	43,8	44,0	43,9	44,0	0,3
Si	45,1	45,1	44,9	45,0	44,8	45,0	0,3

Przed rozdzieleniem materiału o symbolu Si-FSM-4 do ostatecznych pojemników, z pięciu różnych miejsc ponownie pobrano próbki do badań, wykonując po dwa równoległe oznaczenia z każdej próbki. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 26c.

Tabela 26c. Wyniki badań wstępnych dla materiału Si-FSM-4, po 11 h mieszania, pobrane z pojemnika zbiorczego przed rozdzieleniem materiału do stoików (materiały Si-FSM-2 i Si-FSM-3 zmieszane w stosunku 2:1)

	zawartość [%] (ICP-OES)										CV [%]
	Próbka 1		Próbka 2		Próbka 3		Próbka 4		Próbka 5		
Mg	5,05	5,26	5,07	4,95	5,12	5,14	5,07	5,20	5,08	4,89	2,1
Al	0,64	0,60	0,63	0,60	0,58	0,63	0,60	0,60	0,59	0,66	4,1
Ca	1,99	1,92	1,85	1,89	1,88	1,94	1,89	1,89	1,91	1,93	2,0
Ce	0,39	0,40	0,40	0,39	0,39	0,39	0,40	0,40	0,39	0,39	1,3
La	0,19	0,20	0,19	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,19	0,20	2,7
Ba	0,0042	0,0044	0,0046	0,0042	0,0049	0,0040	0,0042	0,0042	0,0042	0,0043	6,0
Ti	0,048	0,049	0,049	0,048	0,048	0,047	0,047	0,046	0,048	0,046	2,3
Cr	0,039	0,038	0,039	0,038	0,037	0,038	0,038	0,037	0,038	0,037	1,9
Mn	0,30	0,30	0,28	0,29	0,28	0,28	0,29	0,28	0,28	0,28	2,9
P	0,016	0,017	0,016	0,017	0,017	0,017	0,016	0,016	0,017	0,016	3,2
	zawartość [%] (XRF)										
Si	44,7	44,7	44,8	44,7	44,9	44,8	44,9	44,7	44,8	44,9	0,2
Fe	44,1	43,8	43,9	43,8	44,2	44,1	44,1	43,9	43,9	43,8	0,3

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych uzyskany stop został zaakceptowany i przekazany do dalszych badań. Oznaczony został symbolem Si-FSM-4.

Dla każdego z trzech typów materiałów krzemowych przeprowadzono badania mające na celu określenie jego tendencji do segregacji. W tym celu próbki każdego z trzech typów materiałów krzemowych umieszczono na wytrząsarce, próbki do badań pobrano po 2h, 4h oraz 6h wytrząsania (pobierano górną warstwę materiału). Analizę pobranych materiałów przeprowadzono za pomocą odpowiednich technik analitycznych. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 27.

Tabela 27. Wyniki analiz materiałów krzemowych po wytrząsaniu

	Si-SF-3, zawartość [%]												
	Si	Fe	Al	Ca	Na	K	Mg	Cl	P	S	Zn	C	LOI
2h	39,95	4,680	0,437	0,262	0,545	1,425	0,821	0,046	0,023	0,378	0,053	1,33	2,25
4h	39,98	4,690	0,432	0,255	0,530	1,420	0,827	0,049	0,022	0,370	0,052	1,36	2,32
6h	40,10	4,695	0,439	0,262	0,544	1,400	0,821	0,046	0,021	0,367	0,053	1,36	2,30
	Si-2, zawartość [%]												
	Fe	Al	Ca	Ti	Cr	Ni	V	Mn	Cu	P	B	C	
2h	0,374	0,184	0,0595	0,028	0,0024	0,0010	0,0013	0,0047	0,0026	0,0017	0,0041	0,042	
4h	0,385	0,183	0,059	0,029	0,0023	0,0011	0,0014	0,0046	0,0028	0,0015	0,0040	0,043	
6h	0,375	0,185	0,060	0,029	0,0023	0,0012	0,4	0,0047	0,0028	0,0016	0,0040	0,042	
	Si-FSM-4, zawartość [%]												
	Mg	Al	Ca	Ce	La	Ba	Ti	Cr	Mn	P	Si	Fe	
2h	5,635	0,608	1,99	0,398	0,197	0,0053	0,0490	0,0432	0,373	0,017	44,90	44,16	
4h	5,643	0,618	2,00	0,395	0,200	0,0053	0,0488	0,0431	0,386	0,016	45,05	44,00	
6h	5,698	0,615	1,98	0,390	0,206	0,0054	0,0480	0,0440	0,379	0,017	44,99	44,18	

Uzyskane wyniki oceniono statystycznie, aby potwierdzić, że opracowane materiały nie wykazują tendencji do segregacji. W tym celu, dla każdego uzyskanego wyniku sprawdzono warunek:

$$|x_{CRM} - x_{mon}| \leq U_{mon}$$

gdzie:

x_{CRM} – wartość mierzana certyfikowana (wartość, która została przyjęta po procesie charakteryzowania jako certyfikowana);

x_{mon} – wartość mierzana uzyskana w analizie;

U_{mon} – niepewność rozszerzona metody analitycznej stosowanej w badaniu.

Tabela 28. Statystyczna ocena wyników uzyskanych po wytrąsaniu dla materiału Si-SF-3 [%]

	[%]	$ x_{CRM} - x_{mon} $	U_{mon}	Tendencja do segregacji
Si	40,15 (wartość certyfikowana)			
	39,95	0,20	0,20	NIE
	39,98	0,17	0,20	NIE
	40,10	0,05	0,20	NIE
Fe	4,69 (wartość certyfikowana)			
	4,680	0,008	0,008	NIE
	4,690	0,002	0,008	NIE
	4,695	0,007	0,008	NIE
Al	0,450 (wartość certyfikowana)			
	0,437	0,013	0,020	NIE
	0,432	0,018	0,020	NIE
	0,439	0,011	0,020	NIE
Ca	0,259 (wartość certyfikowana)			
	0,262	0,003	0,30	NIE
	0,255	0,004	0,30	NIE
	0,262	0,003	0,30	NIE
Na	0,540 (wartość certyfikowana)			
	0,545	0,005	0,015	NIE
	0,530	0,010	0,015	NIE
	0,544	0,004	0,015	NIE
K	1,410 (wartość certyfikowana)			
	1,425	0,015	0,017	NIE
	1,420	0,010	0,017	NIE
	1,400	0,010	0,017	NIE
Mg	0,835 (wartość certyfikowana)			
	0,821	0,014	0,015	NIE
	0,827	0,008	0,015	NIE
	0,821	0,014	0,015	NIE
Cl	0,0520 (wartość certyfikowana)			
	0,0460	0,006	0,0024	NIE
	0,0490	0,003	0,0024	NIE
	0,0460	0,006	0,0024	NIE
P	0,0223 (wartość certyfikowana)			

	0,0230	0,0007	0,007	NIE
	0,0220	0,0003	0,007	NIE
	0,0210	0,0013	0,007	NIE
S	0,372 (wartość certyfikowana)			
	0,378	0,006	0,016	NIE
	0,370	0,002	0,016	NIE
	0,367	0,005	0,016	NIE
Zn	0,0540 (wartość certyfikowana)			
	0,0530	0,00095	0,007	NIE
	0,0520	0,0020	0,007	NIE
	0,0530	0,00095	0,007	NIE
C	1,37 (wartość certyfikowana)			
	1,33	0,042	0,073	NIE
	1,36	0,012	0,073	NIE
	1,36	0,012	0,073	NIE
LOI	2,22 (wartość certyfikowana)			
	2,25	0,03	0,45	NIE
	2,32	0,10	0,45	NIE
	2,30	0,08	0,45	NIE

Tabela 29. Statystyczna ocena wyników uzyskanych po wytrząsaniu dla materiału Si-2 [%]

	[%]	$ X_{CRM} - X_{mon} $	U_{mon}	Tendencja do segregacji
Fe	0,391 (wartość certyfikowana)			
	0,374	0,017	0,040	NIE
	0,385	0,006	0,040	NIE
	0,375	0,016	0,040	NIE
Al	0,182 (wartość certyfikowana)			
	0,184	0,002	0,004	NIE
	0,183	0,001	0,004	NIE
	0,185	0,003	0,004	NIE
Ca	0,0618 (wartość certyfikowana)			
	0,0595	0,002	0,003	NIE
	0,0590	0,003	0,003	NIE
	0,0600	0,002	0,003	NIE
Ti	0,0310 (wartość certyfikowana)			
	0,0280	0,003	0,04	NIE
	0,0290	0,002	0,04	NIE
	0,0290	0,002	0,04	NIE
Cr	0,0022 (wartość certyfikowana)			
	0,0024	0,00015	0,0003	NIE
	0,0023	0,00005	0,0003	NIE
	0,0023	0,00005	0,0003	NIE
Ni	0,0011 (wartość certyfikowana)			
	0,0010	0,0001	0,0002	NIE

	0,0011	0,00003	0,0002	NIE
	0,0012	0,0001	0,0002	NIE
V	0,0013 (wartość certyfikowana)			
	0,0013	0,00004	0,0002	NIE
	0,0014	0,00014	0,0002	NIE
	0,0014	0,0001	0,0002	NIE
Mn	0,0047 (wartość certyfikowana)			
	0,0047	0,00001	0,0006	NIE
	0,0046	0,0001	0,0006	NIE
	0,0047	0,00001	0,0006	NIE
Cu	0,0025 (wartość certyfikowana)			
	0,0026	0,0001	0,0006	NIE
	0,0028	0,0003	0,0006	NIE
	0,0028	0,0003	0,0006	NIE
P	0,0019 (wartość certyfikowana)			
	0,0017	0,0002	0,0006	NIE
	0,0015	0,0004	0,0006	NIE
	0,0016	0,0003	0,0006	NIE
B	0,0044 (wartość certyfikowana)			
	0,0041	0,0003	0,0007	NIE
	0,0040	0,0004	0,0007	NIE
	0,0040	0,0004	0,0007	NIE
C	0,0439 (wartość certyfikowana)			
	0,0420	0,002	0,0065	NIE
	0,0430	0,001	0,0065	NIE
	0,0420	0,002	0,0065	NIE

Tabela 30. Statystyczna ocena wyników uzyskanych po wytrząsaniu dla materiału Si-FSM-4 [%]

	[%]	$ X_{CRM} - X_{mon} $	U_{mon}	Tendencja do segregacji
Mg	5,65 (wartość certyfikowana)			
	5,64	0,02	0,20	NIE
	5,64	0,01	0,20	NIE
	5,70	0,04	0,20	NIE
Al	0,649 (wartość certyfikowana)			
	0,608	0,041	0,09	NIE
	0,618	0,031	0,09	NIE
	0,615	0,034	0,09	NIE
Ca	2,01 (wartość certyfikowana)			
	1,99	0,01	0,09	NIE
	2,00	0,01	0,09	NIE
	1,98	0,03	0,09	NIE
Ce	0,401 (wartość certyfikowana)			
	0,398	0,003	6E-02	NIE
	0,395	0,006	6E-02	NIE

	0,390	0,011	6E-02	NIE
La	0,226 (wartość certyfikowana)			
	0,197	0,029	0,04	NIE
	0,211	0,015	0,04	NIE
	0,204	0,022	0,04	NIE
Ba	0,0049 (wartość certyfikowana)			
	0,0053	0,00036	0,0004	NIE
	0,0053	0,00036	0,0004	NIE
	0,0051	0,00016	0,0004	NIE
Ti	0,0512 (wartość certyfikowana)			
	0,0490	0,002	0,004	NIE
	0,0488	0,002	0,004	NIE
	0,0480	0,003	0,004	NIE
Cr	0,0442 (wartość certyfikowana)			
	0,0432	0,001	0,03	NIE
	0,0431	0,001	0,03	NIE
	0,0440	0,0002	0,03	NIE
Mn	0,375 (wartość certyfikowana)			
	0,373	0,002	0,10	NIE
	0,386	0,011	0,10	NIE
	0,379	0,004	0,10	NIE
P	0,0172 (wartość certyfikowana)			
	0,0170	0,0002	0,003	NIE
	0,0160	0,0012	0,003	NIE
	0,0170	0,0002	0,003	NIE
Fe	44,13 (wartość certyfikowana)			
	44,16	0,034	1,00	NIE
	44,00	0,126	1,00	NIE
	44,18	0,054	1,00	NIE
Si	44,94 (wartość certyfikowana)			
	44,90	0,04	0,41	NIE
	45,05	0,11	0,41	NIE
	44,99	0,05	0,41	NIE

Dla każdego pierwiastka, w każdym z trzech materiałów krzemowych spełniona została zależność $|x_{CRM} - x_{mon}| \leq U_{mon}$ uzyskane wyniki były powtarzalne oraz zbieżne z wartościami certyfikowanymi, co pozwala na stwierdzenie, że opracowane materiały nie wykazują tendencji do segregacji.

1.3. Badania stabilności

Stabilność CRM rozumiana jest jako niezmiennosc ustalonych wartości właściwości zarówno w długim okresie czasu, jak i w różnych warunkach (różne temperatury). Zgodnie z wytycznymi normy PN-EN ISO 17034:2017-03 prowadzi się badania stabilności długoterminowej oraz krótkoterminowej [1]. Ogólny schemat tego typu badań przedstawiony jest w przewodniku ISO Guide 35 [55]. Stabilność długoterminowa polega na okresowo wykonywanych badaniach wartości właściwości w celu sprawdzenia ich stabilności. Próbkę do badań stabilności pobierano z losowo wybranego stoika i prowadzone dla każdego z trzech typów materiałów krzemowych. Postępowanie takie jest prawidłowe i dopuszczalne, ponieważ materiał zaklasyfikowany został jako jednorodny. Badania stabilności powtarzane były w styczniu oraz czerwcu przez 3 lata, tj. w 1, 8, 13, 20, 25 i 33 miesiącu od przygotowania materiału. Stabilność krótkoterminowa, rozumiana jako stabilność transportowa, została sprawdzona w warunkach w jakich CRM potencjalnie może być transportowany do klienta. Z wytypowanej do badań jednostki pobrano po trzy próbki, każdą przechowując w innej temperaturze: 40°C, 5°C oraz <0°C. Badania powtórzono w 0, 2, 5, 8 oraz 10 dniu.

Przed przystąpieniem do badań metody analityczne wykorzystywane w tym procesie zostały zoptymalizowane w celu uzyskania maksymalnej precyzji w warunkach precyzji pośredniej oraz poddane procesowi walidacji, zgodnie z obowiązującą w Centrum Chemii Analitycznej procedurą. Na podstawie uzyskanych wyników zostały wyznaczone parametry walidacyjne takie jak: powtarzalność, precyzja pośrednia, odzysk oraz wyznaczona została niepewność rozszerzona metody. Optymalizacja obejmowała m.in. dobór czasu pomiaru, najbardziej stabilnych linii analitycznych wolnych od interferencji spektralnych, parametrów lampy i detektorów w spektrometrii XRF, dobór odpowiednich filtrów. Dla opracowanych metod zostały sporządzone stosowne dokumenty takie jak: plan walidacji, protokół walidacji oraz procedury analityczne. Szczegółowy opis opracowanych metod zamieszczono w punkcie VI.1.1.

Aby uznać stabilność materiału dla wartości certyfikowanej wynik monitorowania musi spełniać równanie

$$|x_{CRM} - x_{mon}| \leq 2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$$

gdzie:

x_{CRM} – wartość mierzona certyfikowana (wartość, która została przyjęta po procesie charakteryzowania jako certyfikowana);

x_{mon} – wartość mierzona uzyskana w analizie monitorującej (wartość uzyskana w teście stabilności);

u_{CRM} – niepewność standardowa wartości certyfikowanej;

u_{mon} – niepewność standardowa metody analitycznej stosowanej w badaniu monitorowania stabilności.

Wykonano analizy ilościowe każdego z trzech materiałów krzemowych przeznaczonych na CRM. Dla każdego analizowanego pierwiastka przeprowadzono dwie równoległe analizy. Uzyskane w ramach badań wyniki pozwoliły na przeprowadzenie obliczeń statystycznych, w wyniku których wyznaczono niepewność transportową (u_{trans}), oraz niepewność stabilności długoterminowej (u_{stab}).

Przeprowadzono analizę trendu liniowego w funkcji czasu (metoda regresji liniowej) oraz zbadano istotność współczynnika nachylenia (test t studenta). Analiza ta miała na celu wykazać, że wyznaczone

wartości certyfikowane nie ulegają zmianie w czasie. Na osi x zaznaczone zostały odstępy czasowe, natomiast na osi y poszczególne wyniki ilościowych oznaczeń danego pierwiastka (x_{mon}).

Analiza trendu liniowego w czasie (regresja liniowa):

$$x = b_1 \tau + b_0$$

gdzie:

x – stężenie oznaczanego pierwiastka;

b_1 – współczynnik kierunkowy;

τ – czas;

b_0 – wyraz wolny.

Badanie istotności współczynnika nachylenia:

$$t = \frac{|b_1|}{s_{b_1}}$$

gdzie:

s_{b_1} – odchylenie standardowe współczynnika kierunkowego.

Gdy obliczone t jest mniejsze od t_{kr} (z tablic) przyjmuje się brak trendu (wartość współczynnika b_1 nie różni się w sposób statystycznie istotny od 0), a niepewność standardową związaną z niestabilnością materiału stanowi błąd standardowy zmiennej w okresie od pierwszego punktu monitorowania stabilności do ostatniego (lub okresu ważności CRM-u):

u_{stab} = błąd standardowy zmiennej x (wyznaczony metodą regresji liniowej)

u_{trans} = największa wartość spośród wyznaczonego błędu standardowego zmiennej x dla trzech temperatur

W poniższych tabelach przedstawiono wyniki badań stabilności krótko- oraz długoterminowej przykładowo dla jednego pierwiastka w każdym z trzech materiałów. Wyniki dla pozostałych pierwiastków zamieszczono w załączniku 1.

Stabilność długoterminowa:

Tabela 31. Wyniki obliczeń uzyskane dla Zn w materiale Si-SF-3 (0,0539% wartość certyfikowana, $u_{CRM}=0,0009\%$), [%], $k=2$

metoda	miesiąc	Zn, [%]	u_{mon} , [%]	(1) $ X_{CRM}-X_{mon} $	(2) $2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	(1)<(2)
WDXRF	1	0,0540	0,0035	0,00005	0,0072	Tak
WDXRF	8	0,0539	0,0035	0,00005	0,0072	Tak
WDXRF	13	0,0537	0,0035	0,00025	0,0072	Tak
WDXRF	20	0,0529	0,0035	0,0011	0,0072	Tak
WDXRF	25	0,0540	0,0035	0,00005	0,0072	Tak
WDXRF	33	0,0545	0,0035	0,0006	0,0072	Tak

Analiza trendu liniowego metodą regresji liniowej – obliczenia wykonane zostały w arkuszu kalkulacyjnym excel (analiza danych – regresja)

PODSUMOWANIE - WYJŚCIE

Statystyki regresji

Wielokrotność R	0,21
R kwadrat	0,044
Dopasowany R kwadrat	-0,20
Błąd standardowy	0,0006
Obserwacje	6

ANALIZA WARIANCJI

	df	SS	MS	F	Istotność F
Regresja	1	6,14E-08	6,14E-08	0,18	0,69
Resztkowy	4	1,33E-06	3,33E-07		
Razem	5	1,39E-06			

	Współczynniki	Błąd standardowy	t Stat	Wartość-p	Dolne 95%	Górne 95%	Dolne 95,0%	Górne 95,0%
Przecięcie	0,054	0,0004	122,7	2,64E-08	0,052	0,055	0,052	0,055
Zmienna X 1	9,49E-06	2,21E-05	0,43	0,69	-5,2E-05	7,09E-05	-5,2E-05	7,09E-05

t_{kr} 0,05	2,776
WNIOSEK:	NIEISTOTNE
	u_{stab} 0,00002%

Tabela 32. Wyniki obliczeń uzyskane dla Fe w materiale Si-2 (0,391% wartość certyfikowana, $u_{CRM}=0,007\%$), [%], $k=2$

metoda	miesiąc	Fe, [%]	u_{mon} , [%]	(1) $ X_{CRM}-X_{mon} $	(2) $2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	(1)<(2)
ICP-OES	1	0,399	0,020	0,008	0,042	Tak
ICP-OES	8	0,383	0,020	0,008	0,042	Tak
ICP-OES	13	0,393	0,020	0,002	0,042	Tak
ICP-OES	20	0,387	0,020	0,004	0,042	Tak
ICP-OES	25	0,382	0,020	0,009	0,042	Tak
ICP-OES	32	0,384	0,020	0,007	0,042	Tak

Analiza trendu liniowego metodą regresji liniowej – obliczenia wykonane zostały w arkuszu kalkulacyjnym excel (analiza danych – regresja)

PODSUMOWANIE - WYJŚCIE

Statystyki regresji

Wielokrotność R	0,69
R kwadrat	0,47
Dopasowany R kwadrat	0,34
Błąd standardowy	0,005
Obserwacje	6

ANALIZA WARIANCJI

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Istotność F</i>			
Regresja	1	0,0001	0,0001	3,57	0,13			
Resztkowy	4	0,0001	2,96E-05					
Razem	5	0,0002						
	<i>Współczynniki</i>	<i>Błąd standardowy</i>	<i>t Stat</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Dolne 95%</i>	<i>Górne 95%</i>	<i>Dolne 95,0%</i>	<i>Górne 95,0%</i>
Przecięcie	0,39	0,004	94,8	7,42E-08	0,38	0,41	0,38	0,41
Zmienna X 1	-0,0004	0,0002	-1,89	0,13	-0,001	0,0002	-0,001	0,0002
tkr 0,05	2,776							
WNIOSEK:	NIEISTOTNE	u_{stab}	0,00021%					

Tabela 33. Wyniki obliczeń uzyskane dla Mg w materiale Si-FSM-4 (5,65% wartość certyfikowana, $u_{CRM}=0,11\%$), [%], $k=2$

metoda	miesiąc	Mg, [%]	u_{mon} , [%]	(1) $ X_{CRM}-X_{mon} $	(2) $2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	(1)<(2)
ICP-OES	1	5,48	0,10	0,17	0,30	Tak
ICP-OES	8	5,81	0,10	0,16	0,30	Tak
ICP-OES	13	5,62	0,10	0,03	0,30	Tak
ICP-OES	20	5,55	0,10	0,10	0,30	Tak
ICP-OES	25	5,52	0,10	0,13	0,30	Tak
ICP-OES	32	5,45	0,10	0,20	0,30	Tak

Analiza trendu liniowego metodą regresji liniowej – obliczenia wykonane zostały w arkuszu kalkulacyjnym excel (analiza danych – regresja)

PODSUMOWANIE - WYJŚCIE

Statystyki regresji

Wielokrotność R	0,43
R kwadrat	0,18
Dopasowany R kwadrat	-0,023
Błąd standardowy	0,13
Obserwacje	6

ANALIZA WARIANCJI

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Istotność F</i>			
Regresja	1	0,015	0,016	0,89	0,40			
Reszkowy	4	0,070	0,017					
Razem	5	0,085						
	<i>Współczynniki</i>	<i>Błąd standardowy</i>	<i>t Stat</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Dolne 95%</i>	<i>Górne 95%</i>	<i>Dolne 95,0%</i>	<i>Górne 95,0%</i>
Przecięcie	5,65	0,10	55,8	6,2E-07	5,37	5,93	5,37	5,93
Zmienna X 1	-0,0049	0,0052	-0,94	0,40	-0,019	0,0095	-0,019	0,0095
tkr 0,05	2,776							
WNIOSEK:	NIEISTOTNE	u_{stab}	0,0052%					

Stabilność krótkoterminowa:

Tabela 34. Wyniki obliczeń uzyskane dla Zn w materiale Si-SF-3 (0,0540% wartość certyfikowana, $U_{CRM}=0,0009\%$), [%], $k=2$

T=40°C

metoda	dzień	Zn, [%]	u_{mon} , [%]	(1) $ X_{CRM}-X_{mon} $	(2) $2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	(1)<(2)
WDXRF	0	0,0529	0,0035	0,0011	0,0072	Tak
WDXRF	2	0,0530	0,0035	0,0010	0,0072	Tak
WDXRF	5	0,0530	0,0035	0,0010	0,0072	Tak
WDXRF	8	0,0535	0,0035	0,0005	0,0072	Tak
WDXRF	10	0,0530	0,0035	0,0010	0,0072	Tak

T=5°C

metoda	dzień	Zn, [%]	u_{mon} , [%]	(1) $ X_{CRM}-X_{mon} $	(2) $2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	(1)<(2)
WDXRF	0	0,0530	0,0035	0,0010	0,0072	Tak
WDXRF	2	0,0520	0,0035	0,0020	0,0072	Tak
WDXRF	5	0,0530	0,0035	0,0010	0,0072	Tak
WDXRF	8	0,0530	0,0035	0,0010	0,0072	Tak
WDXRF	10	0,0531	0,0035	0,0009	0,0072	Tak

T<0°C

metoda	dzień	Zn, [%]	u_{mon} , [%]	(1) $ X_{CRM}-X_{mon} $	(2) $2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	(1)<(2)
WDXRF	0	0,0530	0,0035	0,0010	0,0072	Tak
WDXRF	2	0,0530	0,0035	0,0010	0,0072	Tak
WDXRF	5	0,0530	0,0035	0,0010	0,0072	Tak
WDXRF	8	0,0540	0,0035	0,0005	0,0072	Tak
WDXRF	10	0,0537	0,0035	0,0003	0,0072	Tak

Analiza trendu liniowego metodą regresji liniowej – obliczenia wykonane zostały w arkuszu kalkulacyjnym excel (analiza danych – regresja)

T=40°C

PODSUMOWANIE - WYJŚCIE

Statystyki regresji

Wielokrotność R	0,51
R kwadrat	0,26
Dopasowany R kwadrat	0,01
Błąd standardowy	0,0002
Obserwacje	5

ANALIZA WARIANCJI

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Istotność F</i>
Regresja	1	5,88E-08	5,88E-08	1,04	0,38
Resztkowy	3	1,69E-07	5,64E-08		
Razem	4	2,28E-07			

	<i>Współczynniki</i>	<i>Błąd standardowy</i>	<i>t Stat</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Dolne 95%</i>	<i>Górne 95%</i>	<i>Dolne 95,0%</i>	<i>Górne 95,0%</i>
Przecięcie	0,053	0,0002	295,8	8,52E-08	0,05	0,054	0,052	0,053
Zmienna X 1	2,94E-05	2,88E-05	1,02	0,38	-6,2E-05	0,0001	-6,2E-05	0,0001

tkr 0,05 3,182
WNIOSEK: NIEISTOTNE

T=5°C

PODSUMOWANIE - WYJŚCIE

Statystyki regresji

Wielokrotność R	0,46
R kwadrat	0,21
Dopasowany R kwadrat	-0,05
Błąd standardowy	0,0005
Obserwacje	5

ANALIZA WARIANCJI

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Istotność F</i>
Regresja	1	1,8E-07	1,8E-07	0,81	0,43
Resztkowy	3	6,68E-07	2,23E-07		
Razem	4	8,48E-07			

	<i>Współczynniki</i>	<i>Błąd standardowy</i>	<i>t Stat</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Dolne 95%</i>	<i>Górne 95%</i>	<i>Dolne 95,0%</i>	<i>Górne 95,0%</i>
Przecięcie	0,053	0,00036	147,8	6,82E-07	0,051	0,054	0,051	0,054
Zmienna X 1	5,15E-05	5,72E-05	0,90	0,43	-0,0001	0,0002	-0,0001	0,0002

tkr 0,05 3,182
WNIOSEK: NIEISTOTNE

T<0°C

PODSUMOWANIE - WYJŚCIE

Statystyki regresji

Wielokrotność R	0,83
R kwadrat	0,68
Dopasowany R kwadrat	0,58
Błąd standardowy	0,0003
Obserwacje	5

ANALIZA WARIANCJI

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Istotność F</i>
Regresja	1	6,21E-07	6,21E-07	6,41	0,085
Resztkowy	3	2,91E-07	9,69E-08		
Razem	4	9,12E-07			

	<i>Współczynniki</i>	<i>Błąd standardowy</i>	<i>t Stat</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Dolne 95%</i>	<i>Górne 95%</i>	<i>Dolne 95,0%</i>	<i>Górne 95,0%</i>
Przecięcie	0,053	0,0002	225,4	1,93E-07	0,052	0,054	0,052	0,054
Zmienna X 1	9,56E-05	3,77E-05	2,53	0,085	-2,5E-05	0,0002	-2,5E-05	0,0002

tkr 0,05 **3,182**
WNIOSEK: **NIEISTOTNE**

u_{trans} **0,00006%**

Tabela 35. Wyniki obliczeń uzyskane dla Fe w materiale Si-2 (0,391% wartość certyfikowana, $u_{CRM}=0,007\%$), [%], $k=2$

T=40°C

metoda	dzień	Fe, [%]	u_{mon} , [%]	(1) $ X_{CRM}-X_{mon} $	(2) $2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	(1)<(2)
ICP-OES	0	0,361	0,020	0,030	0,042	Tak
ICP-OES	2	0,358	0,020	0,033	0,042	Tak
ICP-OES	5	0,377	0,020	0,014	0,042	Tak
ICP-OES	8	0,369	0,020	0,022	0,042	Tak
ICP-OES	10	0,371	0,020	0,020	0,042	Tak

T=5°C

metoda	dzień	Fe, [%]	u_{mon} , [%]	(1) $ X_{CRM}-X_{mon} $	(2) $2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	(1)<(2)
ICP-OES	0	0,376	0,020	0,015	0,042	Tak
ICP-OES	2	0,373	0,020	0,018	0,042	Tak
ICP-OES	5	0,365	0,020	0,026	0,042	Tak
ICP-OES	8	0,378	0,020	0,013	0,042	Tak
ICP-OES	10	0,375	0,020	0,016	0,042	Tak

T<0°C

metoda	dzień	Fe, [%]	u_{mon} , [%]	(1) $ X_{CRM}-X_{mon} $	(2) $2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	(1)<(2)
ICP-OES	0	0,356	0,020	0,035	0,042	Tak
ICP-OES	2	0,354	0,020	0,037	0,042	Tak
ICP-OES	5	0,377	0,020	0,014	0,042	Tak
ICP-OES	8	0,364	0,020	0,027	0,042	Tak
ICP-OES	10	0,377	0,020	0,014	0,042	Tak

Analiza trendu liniowego metodą regresji liniowej – obliczenia wykonane zostały w arkuszu kalkulacyjnym excel (analiza danych – regresja)

T=40°C

PODSUMOWANIE - WYJŚCIE

<i>Statystyki regresji</i>	
Wielokrotność R	0,65
R kwadrat	0,43
Dopasowany R kwadrat	0,24
Błąd standardowy	0,0067
Obserwacje	5

ANALIZA WARIANCJI

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Istotność F</i>
Regresja	1	0,0001	0,0001	2,24	0,23
Resztkowy	3	0,0001	4,52E-05		
Razem	4	0,0002			

	<i>Współczynniki</i>	<i>Błąd standardowy</i>	<i>t Stat</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Dolne 95%</i>	<i>Górne 95%</i>	<i>Dolne 95,0%</i>	<i>Górne 95,0%</i>
Przecięcie	0,36	0,0051	71,3	6,08E-06	0,34	0,38	0,34	0,38
Zmienna X 1	0,0012	0,0008	1,50	0,23	-0,0014	0,0038	-0,0014	0,0038

t_{kr} 0,05 3,182
WNIOSEK: NIEISTOTNE

T=5°C

PODSUMOWANIE - WYJŚCIE

Statystyki regresji

Wielokrotność R	0,120
R kwadrat	0,015
Dopasowany R kwadrat	-0,31
Błąd standardowy	0,0057
Obserwacje	5

ANALIZA WARIANCJI

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Istotność F</i>
Regresja	1	1,47E-06	1,47E-06	0,044	0,85
Resztkowy	3	9,97E-05	3,32E-05		
Razem	4	0,0001			

	<i>Współczynniki</i>	<i>Błąd standardowy</i>	<i>t Stat</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Dolne 95%</i>	<i>Górne 95%</i>	<i>Dolne 95,0%</i>	<i>Górne 95,0%</i>
Przecięcie	0,37	0,0043	85,8	3,49E-06	0,36	0,39	0,36	0,39
Zmienna X 1	0,0001	0,0007	0,21	0,85	-0,0021	0,0023	-0,0021	0,0024

t_{kr} 0,05 3,182
WNIOSEK: NIEISTOTNE

T<0°C

PODSUMOWANIE - WYJŚCIE

Statystyki regresji

Wielokrotność R	0,740
R kwadrat	0,55
Dopasowany R kwadrat	0,40
Błąd standardowy	0,0086
Obserwacje	5

ANALIZA WARIANCJI

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Istotność F</i>
Regresja	1	0,0003	0,0003	3,64	0,15
Resztkowy	3	0,0002	7,37E-05		
Razem	4	0,0005			

	<i>Współczynniki</i>	<i>Błąd standardowy</i>	<i>t Stat</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Dolne 95%</i>	<i>Górne 95%</i>	<i>Dolne 95,0%</i>	<i>Górne 95,0%</i>
Przecięcie	0,36	0,0065	54,9	1,33E-05	0,34	0,38	0,34	0,38
Zmienna X 1	0,0020	0,0010	1,91	0,15	-0,0013	0,0053	-0,0013	0,0053

t_{kr} 0,05 **3,182**
WNIOSEK: **NIEISTOTNE**

u_{trans} **0,0010%**

Tabela 36. Wyniki obliczeń uzyskane dla Mg w materiale Si-FSM-4 (5,65% wartość certyfikowana, $u_{CRM}=0,11\%$), [%], $k=2$

T=40°C

metoda	dzień	Mg, [%]	u_{mon} , [%]	(1) $ X_{CRM}-X_{mon} $	(2) $2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	(1)<(2)
ICP-OES	0	5,62	0,10	0,035	0,296	Tak
ICP-OES	2	5,60	0,10	0,055	0,296	Tak
ICP-OES	5	5,67	0,10	0,015	0,296	Tak
ICP-OES	8	5,63	0,10	0,025	0,296	Tak
ICP-OES	10	5,60	0,10	0,055	0,296	Tak

T=5°C

metoda		Mg, [%]	u_{mon} , [%]	(1) $ X_{CRM}-X_{mon} $	(2) $2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	(1)<(2)
ICP-OES	0	5,54	0,10	0,115	0,296	Tak
ICP-OES	2	5,77	0,10	0,111	0,296	Tak
ICP-OES	5	5,90	0,10	0,242	0,296	Tak
ICP-OES	8	5,75	0,10	0,097	0,296	Tak
ICP-OES	10	5,85	0,10	0,195	0,296	Tak

T<0°C

metoda		Mg, [%]	u_{mon} , [%]	(1) $ X_{CRM}-X_{mon} $	(2) $2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	(1)<(2)
ICP-OES	0	5,66	0,10	0,009	0,296	Tak
ICP-OES	2	5,61	0,10	0,041	0,296	Tak
ICP-OES	5	5,75	0,10	0,091	0,296	Tak
ICP-OES	8	5,78	0,10	0,127	0,296	Tak
ICP-OES	10	5,68	0,10	0,025	0,296	Tak

Analiza trendu liniowego metodą regresji liniowej – obliczenia wykonane zostały w arkuszu kalkulacyjnym excel (analiza danych – regresja)

T=40°C

PODSUMOWANIE - WYJŚCIE

Statystyki regresji

Wielokrotność R	0,075
R kwadrat	0,0057
Dopasowany R kwadrat	-0,326
Błąd standardowy	0,033
Obserwacje	5

ANALIZA WARIANCJI

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Istotność F</i>
Regresja	1	1,88E-05	1,88E-05	0,017	0,90
Resztkowy	3	0,0033	0,0011		
Razem	4	0,0033			

	<i>Współczynniki</i>	<i>Błąd standardowy</i>	<i>t Stat</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Dolne 95%</i>	<i>Górne 95%</i>	<i>Dolne 95,0%</i>	<i>Górne 95,0%</i>
Przecięcie	5,62	0,025	220,1	2,07E-07	5,54	5,70	5,54	5,70
Zmienna X 1	0,0005	0,0040	0,13	0,90	-0,012	0,013	-0,012	0,013

t_{kr} 0,05 3,182

WNIOSEK: NIEISTOTNE

T=5°C

PODSUMOWANIE - WYJŚCIE

Statystyki regresji

Wielokrotność R	0,72
R kwadrat	0,52
Dopasowany R kwadrat	0,36
Błąd standardowy	0,11
Obserwacje	5

ANALIZA WARIANCJI

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Istotność F</i>
Regresja	1	0,040	0,039	3,27	0,17
Resztkowy	3	0,036	0,012		
Razem	4	0,075			

	<i>Współczynniki</i>	<i>Błąd standardowy</i>	<i>t Stat</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Dolne 95%</i>	<i>Górne 95%</i>	<i>Dolne 95,0%</i>	<i>Górne 95,0%</i>
Przecięcie	5,64	0,084	66,7	7,41E-06	5,37	5,91	5,37	5,91
Zmienna X 1	0,024	0,013	1,81	0,17	-0,018	0,066	-0,018	0,066

tkr 0,05 **3,182**

WNIOSEK: **NIEISTOTNE**

T<0°C

PODSUMOWANIE - WYJŚCIE

Statystyki regresji

Wielokrotność R	0,57
R kwadrat	0,33
Dopasowany R kwadrat	0,10
Błąd standardowy	0,06
Obserwacje	5

ANALIZA WARIANCJI

	<i>df</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Istotność F</i>
Regresja	1	0,006	0,0058	1,45	0,32
Resztkowy	3	0,012	0,0040		
Razem	4	0,018			

	<i>Współczynniki</i>	<i>Błąd standardowy</i>	<i>t Stat</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Dolne 95%</i>	<i>Górne 95%</i>	<i>Dolne 95,0%</i>	<i>Górne 95,0%</i>
Przecięcie	5,65	0,049	115,6	1,4E-06	5,49	5,80	5,49	5,80
Zmienna X 1	0,0092	0,008	1,20	0,32	-0,015	0,034	-0,015	0,034

t_{kr} 0,05 **3,182**

WNIOSEK: **NIEISTOTNE**

u_{trans} **0,013%**

Na podstawie przeprowadzonych badań i obliczeń dla każdego pierwiastka, w każdym z trzech opracowywanych CRM-ów, materiały uznano za stabilne. Badania stabilności długoterminowej, po zakończeniu pracy doktorskiej, będą wykonywane raz do roku do momentu wyprzedania przygotowanej partii CRM-ów.

W tabelach 37 – 39 zestawiono wyznaczone względne wartości niepewności stabilności krótko- oraz długoterminowej.

Tabela 37. Względne wartości niepewności stabilności krótko- oraz długoterminowej dla składników wzorcowych w materiale Si-SF-3 ($u_{trans(rel)}$, $u_{stab(rel)}$) [%]

	Si	Fe	Al	Ca	Na	K	Mg	Cl	P	S	Zn	C	LOI
$u_{trans(rel)}$	0,056	0,11	0,36	0,19	0,31	0,052	0,21	0,27	0,19	0,16	0,11	0,58	0,29
$u_{stab(rel)}$	0,0014	0,036	0,031	0,081	0,042	0,054	0,068	0,053	0,064	0,030	0,041	0,044	0,066

Tabela 38. Względne wartości niepewności stabilności krótko- oraz długoterminowej dla składników wzorcowych w materiale Si-2 ($u_{trans(rel)}$, $u_{stab(rel)}$) [%]

	Fe	Al	Ca	Ti	Cr	Ni	V	Mn	Cu	P	B	C
$u_{trans(rel)}$	0,10	0,42	0,27	0,45	0,71	1,4	1,2	0,31	1,6	2,2	0,45	1,1
$u_{stab(rel)}$	0,05	0,10	0,08	0,13	0,25	0,64	0,39	0,14	0,28	0,19	0,21	0,06

Tabela 39. Względne wartości niepewności stabilności krótko- oraz długoterminowej dla składników wzorcowych w materiale Si-FSM-4 ($u_{trans(rel)}$, $u_{stab(rel)}$) [%]

Si-FSM-4	Si	Fe	Mg	Al	Ca	Ce	La	Ba	Ti	Cr	Mn	P
$u_{trans(rel)}$	0,03	0,03	0,23	0,31	0,34	0,46	0,41	1,0	0,56	0,32	0,48	0,75
$u_{stab(rel)}$	0,01	0,02	0,09	0,02	0,03	0,07	0,20	0,10	0,03	0,02	0,02	0,14

1.4. Badania jednorodności

Jednorodność definiuje się jako właściwość materiału, która określa stopień zmienności jego składu w odniesieniu do jednej lub więcej właściwości. W przypadku kandydata na CRM osiągnięcie zaplanowanego stopnia jednorodności jest krytycznym krokiem w zakwalifikowaniu go do dalszych etapów badań. Niezadowalający poziom jednorodności może skutkować powrotem do etapu wytwarzania.

W przypadku pełnej oceny jednorodności próbki do badań pobierane były w sposób losowy, z wykorzystaniem generatora liczb losowych. Postępując zgodnie z wytycznymi przewodnika *ISO Guide 35: Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability* [55], określono liczbę dla każdego z trzech typów materiałów krzemowych na 10 jednostek korzystając ze wzoru:

$$N_{min} = \max(10, \sqrt[3]{N_{prod}})$$

gdzie:

N_{min} – minimalna liczba egzemplarzy wytypowanych do badań;

N_{prod} – liczba wytworzonych egzemplarzy.

Numery egzemplarzy wytypowanych do badań zestawiono w tabeli 40:

Tabela 40. Poszczególne numery identyfikacyjne jednostek CRM losowo wybrane do badań jednorodności

Si-SF-3	Si-2	Si-FSM-4
15	15	11
75	52	29
87	160	58
113	179	70
119	347	117
140	375	124
297	574	125
512	593	175
674	609	190
695	661	193

Z każdej wytypowanej do badań jednostki pobrano 3 niezależne próbki (z różnych głębokości słoika). Analizę ilościową wytypowanych materiałów przeprowadzono za pomocą odpowiednio dobranych technik analitycznych. Przed przystąpieniem do badań metody wykorzystywane w tym procesie zostały poddane procesowi walidacji, ze szczególnym uwzględnieniem stabilności, zgodnie z obowiązującą w Centrum Chemii Analitycznej procedurą. Na podstawie uzyskanych wyników zostały wyznaczone parametry walidacyjne takie jak: powtarzalność, precyzja pośrednia, odzysk oraz wyznaczona została niepewność rozszerzona metody. Optymalizacja obejmowała m.in. dobór czasu pomiaru, najbardziej stabilnych linii analitycznych wolnych od interferencji spektralnych, parametrów lampy i detektorów w spektrometrii XRF, dobór odpowiednich filtrów. Dla opracowanych metod zostały sporządzone stosowne dokumenty takie jak: plan walidacji, protokół walidacji oraz procedury analityczne. Szczegółowy opis opracowanych metod zamieszczono w punkcie VI.1.1.

Zbiór uzyskanych wyników posłużył do obliczeń statystycznych, które zostały przeprowadzone w oparciu o jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA. Jednoczynnikowa analiza wariancji ANOVA umożliwia weryfikację hipotezy zerowej, że średnie wyniki uzyskane dla poszczególnych jednostek nie różnią się w sposób statystycznie istotny. Na podstawie przeprowadzonych obliczeń została wyznaczona niepewność charakteryzująca jednorodność, która stanowiła składową w budżecie niepewności rozszerzonej wartości certyfikowanej.

W celu wyznaczenia niepewności jednorodności wyznaczono:

- odchylenie standardowe pomiędzy obiektami

$$s_{bb} = \sqrt{\max\left(\frac{MS_{among} - MS_{within}}{n}, 0\right)}$$

- standardową niepewność odchylenia standardowego wewnątrz obiektu

$$u'_{bb} = \sqrt{\frac{MS_{within}}{n}} \cdot \sqrt{\frac{2}{N(n-1)}}$$

gdzie:

MS_{among} – wariancja między obiektami (pomiędzy grupami, between groups);

MS_{within} – wariancja wewnątrz obiektu (w obrębie grup, within groups);

n – liczba wyników dla pojedynczej próbki;

N – liczba próbek wytypowanych do badań.

Większa z wyznaczonych wartości stanowiła niepewność jednorodności u_h , która została uwzględniona w budżecie niepewności rozszerzonej wyznaczonej wartości właściwości.

Sprawdzono także czy spełnione jest kryterium akceptacji materiału jako jednorodnego dla:

- składników stopowych (zawartość pierwiastków powyżej 1%) – wyznaczona wartość względnej niepewności jednorodności <5%;
- zanieczyszczeń (zawartość pierwiastków poniżej 1%) – wyznaczona wartość względnej niepewności jednorodności <15%.

W przypadku stwierdzenia istotnej niejednorodności, ustala się czy taka niejednorodność może być zaakceptowana. Dla wszystkich przebadanych materiałów niejednorodność ta została zaakceptowana.

Przykładowo w tabelach 41 – 43 zestawiono wyniki uzyskane dla jednego pierwiastka dla każdego z trzech materiałów krzemowych, w tabelach 44 – 46 przedstawiono przykładowe obliczenia dla tych pierwiastków, natomiast w tabelach 47 – 49 wyznaczone względne wartości niepewności jednorodności $u_{h(rel.)}$. Wyniki uzyskane dla pozostałych pierwiastków wraz z ich statystyczną oceną przedstawiono w załączniku 2.

Tabela 41. Wyniki uzyskane dla Zn z głębokości poboru próbki #1, #2, #3 w materiale Si-SF-3 [%] metodą WDXRF

Lp.	Nr egzemplarza	Zn, [%]		
		#1	#2	#3
1	15	0,0539	0,0537	0,0540
2	75	0,0540	0,0549	0,0545
3	87	0,0543	0,0538	0,0545
4	113	0,0537	0,0540	0,0543
5	119	0,0542	0,0539	0,0540
6	140	0,0545	0,0543	0,0541
7	297	0,0539	0,0540	0,0538
8	512	0,0544	0,0536	0,0541
9	674	0,0540	0,0541	0,0538
10	695	0,0540	0,0534	0,0539

Tabela 42. Wyniki uzyskane dla Al z głębokości poboru próbki #1, #2, #3 w materiale Si-2 [%], metodą ICP-OES

Lp.	stoik	Al, [%]		
		#1	#2	#3
1	15	0,178	0,178	0,188
2	52	0,178	0,179	0,181
3	160	0,191	0,185	0,188
4	179	0,192	0,199	0,191
5	347	0,195	0,188	0,198
6	375	0,180	0,176	0,180
7	574	0,177	0,183	0,185
8	593	0,194	0,187	0,189
9	609	0,182	0,183	0,185
10	661	0,178	0,179	0,175

Tabela 43. Wyniki uzyskane dla La z głębokości poboru próbki #1, #2, #3 w materiale Si-FSM-4 [%], metodą ICP-OES

Lp.	stoik	La, [%]		
		#1	#2	#3
1	11	0,208	0,208	0,206
2	29	0,210	0,209	0,206
3	58	0,207	0,211	0,211
4	70	0,218	0,210	0,222
5	117	0,203	0,220	0,200
6	124	0,201	0,197	0,198
7	125	0,201	0,194	0,197
8	175	0,216	0,217	0,217
9	190	0,194	0,196	0,204
10	193	0,199	0,199	0,205

Obliczenia przeprowadzono w arkuszu kalkulacyjnym Excel - *Analiza wariancji: jednoczynnikowa*. Jest to składnik dodatku Analysis ToolPak, służącego do wykonywania złożonych analiz danych. Jednoczynnikowa analiza wariancji ANOVA to narzędzie, które wykonuje prostą analizę wariancji danych dla dwóch lub większej liczby próbek. Przykładowe wyniki obliczeń za pomocą tego narzędzia przedstawiono w poniższych tabelach.

Tabela 44. Obliczenia statystyczne przeprowadzone w oparciu o jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA, Zn w materiale Si-SF-3

Analiza wariancji: jednoczynnikowa

PODSUMOWANIE

<i>Grupy</i>	<i>Licznik</i>	<i>Suma</i>	<i>Średnia</i>	<i>Wariancja</i>
Wiersz 1	3	0,1316	0,0438	2,33E-08
Wiersz 2	3	0,1334	0,0444	2,03E-07
Wiersz 3	3	0,1326	0,0442	1,30E-07
Wiersz 4	3	0,1320	0,0440	9,00E-08
Wiersz 5	3	0,1321	0,0440	2,33E-08
Wiersz 6	3	0,1329	0,0443	4,00E-08
Wiersz 7	3	0,1317	0,0439	1,00E-08
Wiersz 8	3	0,1321	0,0440	1,63E-07
Wiersz 9	3	0,1319	0,0439	2,33E-08
Wiersz 10	3	0,1313	0,0437	1,03E-07

ANALIZA WARIANCJI

<i>Źródło wariancji</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Wartość-p</i>	<i>Test F</i>
Pomiędzy grupami	1,21E-06	9	1,35E-07	1,67	0,163	2,39
W obrębie grup	0,0000016	20	8,1E-08			
Razem	2,83E-06	29				

s_bb	0,0001
u'bb	0,0001
u _h	0,0001%

Tabela 45. Obliczenia statystyczne przeprowadzone w oparciu o jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA, Al w materiale Si-2

Analiza wariancji: jednoczynnikowa

PODSUMOWANIE

Grupy	Licznik	Suma	Średnia	Wariancja
Wiersz 1	3	0,544	0,181	3,33E-05
Wiersz 2	3	0,538	0,179	2,33E-06
Wiersz 3	3	0,564	0,188	9,00E-06
Wiersz 4	3	0,582	0,194	1,90E-05
Wiersz 5	3	0,581	0,194	2,63E-05
Wiersz 6	3	0,536	0,179	5,33E-06
Wiersz 7	3	0,545	0,182	1,73E-05
Wiersz 8	3	0,570	0,190	1,30E-05
Wiersz 9	3	0,550	0,183	2,33E-06
Wiersz 10	3	0,532	0,177	4,33E-06

ANALIZA WARIANCJI

Źródło wariancji	SS	df	MS	F	Wartość-p	Test F
Pomiędzy grupami	0,0010	9	0,00011	8,76	3,1E-05	2,39
W obrębie grup	0,0003	20	1,32E-05			
Razem	0,0013	29				

s _{bb}	0,0059
u'bb	0,0012
u _h	0,0059%

Tabela 46. Obliczenia statystyczne przeprowadzone w oparciu o jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA, La w materiale Si-FSM-4

Analiza wariancji: jednoczynnikowa

PODSUMOWANIE

Grupy	Licznik	Suma	Średnia	Wariancja
Wiersz 1	3	0,622	0,207	1,33E-06
Wiersz 2	3	0,625	0,208	4,33E-06
Wiersz 3	3	0,629	0,210	5,33E-06
Wiersz 4	3	0,650	0,214	3,73E-05
Wiersz 5	3	0,623	0,207	1,14E-04
Wiersz 6	3	0,596	0,198	4,33E-06
Wiersz 7	3	0,592	0,197	1,23E-05
Wiersz 8	3	0,650	0,216	3,33E-07
Wiersz 9	3	0,594	0,198	2,80E-05
Wiersz 10	3	0,603	0,201	1,20E-05

ANALIZA WARIANCJI

Źródło wariancji	SS	df	MS	F	Wartość-p	Test F
Pomiędzy grupami	0,0014	9	0,00015	7,12	0,00013	2,39
W obrębie grup	0,0004	20	2,19E-05			
Razem	0,0018	29				

s_bb 0,007

u'bb 0,002

u_h 0,007%

Tabela 47. Względne wartości niepewności jednorodności $u_{h(rel.)}$ dla pierwiastków certyfikowanych w materiale Si-SF-3, [%]

	Si	Fe	Al	Ca	Na	K	Mg	Cl	P	S	Zn	C	LOI
$u_{h(rel.)}$, [%]	0,16	1,3	1,4	0,63	0,47	0,28	0,19	1,1	0,70	0,58	0,30	3,1	2,5

Tabela 48. Względne wartości niepewności jednorodności $u_{h(rel.)}$ dla pierwiastków certyfikowanych w materiale Si-2, [%]

	Fe	Al	Ca	Ti	Cr	Ni	V	Mn	Cu	P	B	C
$u_{h(rel.)}$, [%]	1,1	3,2	1,1	5,4	6,8	2,1	2,6	2,2	6,2	3,2	1,7	7,6

Tabela 49. Względne wartości niepewności jednorodności $u_{h(rel.)}$ dla pierwiastków certyfikowanych w materiale Si-FSM-4, [%]

	Si	Fe	Mg	Al	Ca	Ce	La	Ba	Ti	Cr	Mn	P
$u_{h(rel.)}$, [%]	0,07	0,15	1,6	3,0	2,4	3,2	3,2	2,5	1,7	1,7	1,7	11,3

Dla każdego pierwiastka w każdym z trzech materiałów krzemowych sprawdzono również czy spełnione jest kryterium jednorodności: *odchylenie standardowe powtarzalności dla procedury badania jednorodności powinno być mniejsze lub równe niż 1/3 oczekiwanej niepewności standardowej dla każdej mierzonej właściwości:*

$$\frac{s_r}{\sqrt{n}} \leq \frac{u_{targ}}{3}$$

gdzie:

s_r – odchylenie standardowe powtarzalności;

n – ilość wyników dla pojedynczej próbki;

u_{targ} – założona niepewność wartości właściwości.

W poniższych tabelach przedstawiono wyniki sprawdzenia niniejszego kryterium dla każdego z trzech materiałów krzemowych.

Tabela 50. Sprawdzenie kryterium jednorodności dla materiału Si-SF-3

Pierwiastek	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	Zn	C	LOI
Sr	0,14	0,007	0,15	0,004	0,005	0,005	0,006	0,001	0,004	0,001	0,0003	0,021	0,077
n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2
\sqrt{n}	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,41
u_{targ} z PP	0,47	0,022	2,01	0,026	0,054	0,14	0,084	0,002	0,037	0,005	0,005	0,14	0,44
$\frac{1}{3} u_{targ}$ z PP	0,16	0,007	0,67	0,009	0,018	0,047	0,028	0,001	0,012	0,002	0,002	0,046	0,15
$\frac{s_r}{\sqrt{n}}$	0,082	0,004	0,084	0,002	0,003	0,003	0,003	0,0006	0,003	0,0006	0,0002	0,012	0,055
kryterium spełnione	Tak												

Tabela 51. Sprawdzenie kryterium jednorodności dla materiału Si-2

Pierwiastek	P	Cr	Ni	Mn	Fe	V	Cu	Ti	Al	Ca	C	B
Sr	0,0002	0,00007	0,00008	0,0003	0,005	0,0001	0,0001	0,0008	0,004	0,002	0,007	0,0002
n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3
\sqrt{n}	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,41	1,73
u_{targ} z PP	0,0004	0,0004	0,0003	0,0007	0,059	0,0003	0,0005	0,005	0,027	0,009	0,015	0,0007
$\frac{1}{3} u_{targ}$ z PP	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,020	0,0001	0,0002	0,002	0,009	0,003	0,005	0,0002
$\frac{s_r}{\sqrt{n}}$	0,0001	0,00004	0,00004	0,0002	0,003	0,00003	0,0001	0,0005	0,002	0,001	0,005	0,0001
kryterium spełnione	Tak											

Tabela 52. Sprawdzenie kryterium jednorodności dla materiału Si-FSM-4

Pierwiastek	P	Cr	Mn	Mg	La	Ti	Al	Ce	Ca	Ba	Si	Fe
Sr	0,0009	0,0008	0,005	0,083	0,005	0,001	0,014	0,005	0,032	0,0002	0,10	0,14
n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
\sqrt{n}	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73	1,73
$U_{\text{targ z PP}}$	0,004	0,006	0,030	0,25	0,020	0,008	0,06	0,04	0,10	0,0005	0,20	0,25
$\frac{1}{3} U_{\text{targ z PP}}$	0,001	0,002	0,010	0,083	0,007	0,003	0,020	0,012	0,033	0,0002	0,067	0,083
$\frac{S_r}{\sqrt{n}}$	0,0005	0,0005	0,003	0,048	0,003	0,0007	0,008	0,003	0,018	0,0001	0,060	0,082
Kryterium spełnione	Tak											

1.5. Charakteryzowanie

Etap charakteryzowania materiałów przeznaczonych na certyfikowane materiały odniesienia polega na wyznaczeniu wartości certyfikowanych oraz wartości niepewności rozszerzonych na podstawie wyników uzyskanych z różnych laboratoriów. Do wyznaczenia wartości charakterystycznych pierwiastków certyfikowanych wybrano strategię opartą na charakteryzowaniu wartości mierzonych określonego nieoperacyjnie z zastosowaniem dwóch lub większej liczby metod o wykazanej dokładności, w jednym lub kilku kompetentnych laboratoriach [1]. Analizy wykonywane były w warunkach powtarzalności. Do badań charakteryzowania zaangażowano następujące laboratoria (w odpowiednich zakresach i technikach):

Si-SF-3:

- Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej, Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii, Gliwice, Polska;
- Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej, Laboratorium Spektrometrii Atomowej, Gliwice, Polska;
- Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej, Laboratorium Analiz Klasycznych, Gliwice, Polska;
- Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki I Materiałów Budowlanych, Gliwice, Polska
- Elkem ASA, Kristiansand, Norwegia;
- Główny Instytut Górnictwa – Państwowy Instytut Badawczy, Katowice, Polska;
- Centre for Energy Research, Węgry;
- Eurofins EAG Materials Science, Francja.

Si-2

- Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej, Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii, Gliwice, Polska;
- Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej, Laboratorium Spektrometrii Atomowej, Gliwice, Polska;
- Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki I Materiałów Budowlanych, Gliwice, Polska;

- Elkem ASA, Kristiansand, Norwegia;
- REC Solar Holdings AS, Kristiansand, Norwegia;
- Główny Instytut Górnictwa – Państwowy Instytut Badawczy, Katowice, Polska;
- Centre for Energy Research, Węgry;
- Eurofins EAG Materials Science, Francja.

Si-FSM-4:

- Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej, Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii, Gliwice, Polska;
- Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej, Laboratorium Spektrometrii Atomowej, Gliwice, Polska;
- Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Centrum Chemii Analitycznej, Laboratorium Analiz Klasycznych, Gliwice, Polska;
- Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki I Materiałów Budowlanych, Gliwice, Polska;
- Elkem ASA, Kristiansand, Norwegia;
- Elkem Metal, Kanada;
- Główny Instytut Górnictwa – Państwowy Instytut Badawczy, Katowice, Polska;
- Centre for Energy Research, Węgry;
- Eurofins EAG Materials Science, Francja.

Próbki w postaci proszkowej zostały pobrane z losowo wytypowanych jednostek. Materiały zapakowano do woreczków strunowych w ilości 10-50 g (w zależności od zgłoszonego zapotrzebowania przez dane laboratorium) i odpowiednio oznakowano. Każde z laboratoriów biorących udział w procesie charakteryzowania, w tym laboratoria Łukasiewicz-IMN, otrzymały po jednym egzemplarzu próbki laboratoryjnej dla każdego z trzech typów materiałów krzemowych. Laboratoria zewnętrzne otrzymały próbki przesłane przesyłką kurierską, przy czym próbki zapakowano tak, aby nie uległy uszkodzeniu. Każde z laboratoriów biorących udział w procesie charakteryzowania materiału na CRM otrzymało równocześnie drogą mailową arkusz kalkulacyjny excel: *Attestation sheet*. Arkusz ten składał się z dwóch części. Pierwsza część zawierała informacje odnośnie oczekiwanej zawartości danego pierwiastka oraz miejsce, gdzie laboratoria zamieściły wyniki analiz dla pierwiastków certyfikowanych – 6 niezależnych powtórzeń lub jeden wynik wraz z niepewnością (dotyczy metod akredytowanych). Natomiast w drugiej części każde laboratorium zamieściło informacje odnośnie sposobu przygotowania próbki do badań oraz CRM-ów wykorzystywanych do kalibracji aparatury i zapewnienia spójności pomiarowej. Po zakończeniu badań, każde z laboratoriów przesało uzupełniony arkusz drogą mailową. Otrzymane wyniki posłużyły do oceny statystycznej i wyznaczenia wartości właściwości (wartości certyfikowanych) pierwiastków certyfikowanych wraz z ich niepewnościami.

Wyniki uzyskane z poszczególnych laboratoriów w ramach procesu charakteryzowania zostały zebrane w zbiorczym arkuszu kalkulacyjnym excel oraz ocenione statystycznie i technicznie, aby sprawdzić czy wszystkie wyniki mogą zostać ujęte w średniej ogólnej. W ramach oceny obliczone zostały następujące parametry:

- średnia wyników dla każdego z analizowanych pierwiastków dla zbioru wyników każdego z laboratoriów osobno,
- odchylenie standardowe dla każdego z analizowanych pierwiastków dla zbioru wyników każdego z laboratoriów osobno,

- współczynnik zmienności dla każdego z analizowanych pierwiastków dla zbioru wyników każdego z laboratoriów osobno,
- średnia wyników dla każdego z analizowanych pierwiastków ze średnich obliczonych dla wyników z poszczególnych laboratoriów,
- odchylenie standardowe dla każdego z analizowanych pierwiastków dla wszystkich wyników.

Wyniki oceniane były według trzech kryteriów:

Współczynniki zmienności (dla wyników uzyskanych w ramach 1 laboratorium): < 15% - wyniki zaakceptowane, > 15% - wyniki odrzucone

W tabelach 53 – 55 przedstawiono wyznaczone współczynniki zmienności dla wyników uzyskanych przez różne laboratoria dla pierwiastków wzorcowych w trzech opracowywanych materiałach.

Tabela 53. Wyznaczone współczynniki zmienności (CV) dla pierwiastków w materiale Si-SF-3 [%]

	Si	Fe	Al	Ca	Na	K	Mg	Cl	P	S	Zn	C	LOI
	[%]												
Laboratorium spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii (ICP-OES)	-	2,85	0,73	0,96	0,50	1,52	0,55	-	1,83	-	2,10	-	-
Laboratorium spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii (WDXRF, pastylki)	0,10	0,69	0,70	0,74	0,90	0,11	0,24	1,75	1,93	0,36	0,32	-	-
Laboratorium spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii (WDXRF, pastylki)	0,25	1,97	1,98	1,55	0,86	0,35	0,19	2,07	1,22	1,44	0,16	-	-
Laboratorium spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii (IR)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,30	-
Laboratorium Spektrometrii Atomowej (ICP-OES)	-	0,39	0,92	1,43	1,19	2,26	0,35	-	2,90	-	0,71	-	-
Laboratorium Spektrometrii Atomowej (FAAS)	-	2,74	2,38	3,07	0,52	1,96	2,45	-	-	-	1,83	-	-
Laboratorium Analiz Klasycznych	0,28	-	-	-	-	-	-	1,46	-	-	-	-	2,07
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych	0,08	2,08	1,60	3,57	1,96	0,40	0,58	-	2,34	0,56	3,47	-	2,53
Elkem ASA Technology (WDXRF, perły)	1,00	2,31	3,70	0,66	1,32	2,04	0,97	-	0,81	-	1,64	-	1,81

Elkem ASA Technology (WDXRF, perty)	0,98	2,48	4,07	0,72	1,72	2,05	-	-	1,19	-	-	-	-
Elkem ASA Technology (ICP- OES)	-	4,29	2,00	2,07	1,77	1,65	1,57	-	0,84	1,53	1,84	-	-
Elkem ASA Technology (IR)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,04	-
GIG Zakład Monitoringu Środowiska (WDXRF)	0,84	4,43	2,81	0,68	2,04	4,20	2,52	-	2,61	2,11	-	-	-
EUROFINS EAG MATERIALS SCIENCE	0,09	5,19	7,71	4,17	1,42	3,31	1,47	-	4,75	2,99	2,86	0,0	-

Tabela 54. Wyznaczone współczynniki zmienności (CV) dla pierwiastków w materiale Si-2 [%]

	Fe	Al	Ca	Ti	Cr	Ni	V	Mn	Cu	P	B	C
	[%]											
Laboratorium spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii (ICP- OES)	1,54	1,27	0,55	0,61	4,08	3,77	3,10	5,01	4,08	4,02	2,12	-
Laboratorium Spektrometrii Atomowej (ICP-OES)	0,09	0,78	1,42	2,97	4,88	9,58	10,3	3,13	2,58	10,5	4,28	-
Laboratorium Spektrometrii Atomowej (FAAS)	1,33	1,39	3,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych	0,43	12,6	5,15	1,62	0,0	-	0,0	3,72	0,0	-	0,0	16,7
Elkem ASA Technology (ICP- OES)	1,29	0,92	0,71	3,18	4,46	3,78	3,60	-	1,87	3,48	1,91	-
Elkem ASA Technology (ICP- OES)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,24	-	-
Elkem ASA Technology (IR)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9,20
EUROFINS EAG MATERIALS SCIENCE	1,70	1,30	2,30	2,40	4,20	11,5	3,80	3,10	4,00	9,10	1,00	2,40
REC Solar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,57	3,33	1,20

Tabela 55. Wyznaczone współczynniki zmienności (CV) dla pierwiastków w materiale Si-FSM-4 [%]

	Si	Fe	Mg	Al	Ca	Ce	La	Ba	Ti	Cr	Mn	P
	[%]											
Laboratorium spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii (ICP-OES)	-	-	0,35	0,67	1,80	1,13	1,70	3,16	0,69	1,32	1,45	0,83
Laboratorium spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii (WDXRF, perły)	-	-	1,08	-	3,21	1,87	4,39	-	-	-	3,07	-
Laboratorium Spektrometrii Atomowej (ICP-OES)	0,32	0,52	0,14	0,36	1,43	0,76	0,59	6,87	1,72	1,00	1,00	1,80
Laboratorium Spektrometrii Atomowej (FAAS)	-	-	1,08	0,67	1,52	-	-	-	-	0,75	0,35	-
Laboratorium Analiz Klasycznych	0,41	0,22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych	-	-	4,44	3,20	4,00	-	-	24,0	1,14	1,04	0,69	13,7
Elkem ASA Technology (WDXRF, perły)	0,15	0,22	1,75	8,40	1,19	6,56	6,00	-	-	8,45	0,75	-
Elkem ASA Technology (ICP-OES)	-	1,65	1,25	-	2,51	-	-	5,18	1,18	0,91	0,97	1,20
Elkem Métal	-	0,26	0,95	0,78	0,60	1,30	1,93	-	-	-	-	-
EUROFINS EAG MATERIALS SCIENCE	0,24	0,27	0,85	2,17	1,01	0,91	0,91	1,85	1,69	1,39	0,41	4,20

Test Q-Dixona – przeprowadzony dla wyników uzyskanych w ramach jednego laboratorium, a następnie dla średnich uzyskanych z poszczególnych laboratoriów, aby wykazać, że żaden z wyników nie różni się w sposób statystycznie istotny od pozostałych, lub odrzucić wyniki odstające. W poniższych tabelach przedstawiono przykładowy test Q-Dicksona dla jednego laboratorium w każdym z trzech materiałów. W załączniku 3 przedstawiono wyniki przeprowadzonego testu dla pozostałych laboratoriów.

Parametry Q_1 oraz Q_n wyznaczono na podstawie poniższych wzorów [52]:

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \qquad Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

gdzie:

x_1 – wartość najmniejsza spośród uzyskanych wyników;

x_2 – wartość najbliższa wartości x_1 ;

x_n – wartość największa spośród uzyskanych wyników;

x_{n-1} - wartość najbliższa wartości x_n .

Wartość Q_{kr} odczytano z tablic (dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i liczby powtórzeń $n=6$).

Tabela 56. Test Q-Dixona dla wyników uzyskanych w Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii w materiale Si-SF-3

ICP-OES, Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii													
	Si	Fe	Al	Ca	Na	K	Mg	Cl	P	S	Zn	C	LOI
	-	4,594	0,430	0,261	0,522	1,378	0,806	-	0,021	-	0,050	-	-
	-	4,641	0,431	0,263	0,525	1,382	0,811	-	0,021	-	0,051	-	-
	-	4,823	0,431	0,264	0,527	1,395	0,813	-	0,021	-	0,052	-	-
	-	4,841	0,433	0,266	0,527	1,407	0,813	-	0,021	-	0,052	-	-
	-	4,862	0,434	0,266	0,528	1,410	0,815	-	0,021	-	0,053	-	-
	-	4,943	0,438	0,268	0,529	1,436	0,819	-	0,022	-	0,053	-	-
x	-	4,78	0,43	0,2647	0,526	1,4013	0,8129	-	0,0210	-	0,0518	-	-
Q1	-	0,135	0,048	0,348	0,405	0,069	0,406	-	0,300	-	0,083	-	-
Qn	-	0,232	0,542	0,217	0,189	0,448	0,278	-	0,100	-	0,042	-	-
Qkr	-	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	-	0,56	-	0,56	-	-
spr. Q1	-	OK	OK	OK	OK	OK	OK	-	OK	-	OK	-	-
spr. Qn	-	OK	OK	OK	OK	OK	OK	-	OK	-	OK	-	-

Tabela 57. Test Q-Dixona dla wyników uzyskanych w Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii w materiale Si-2

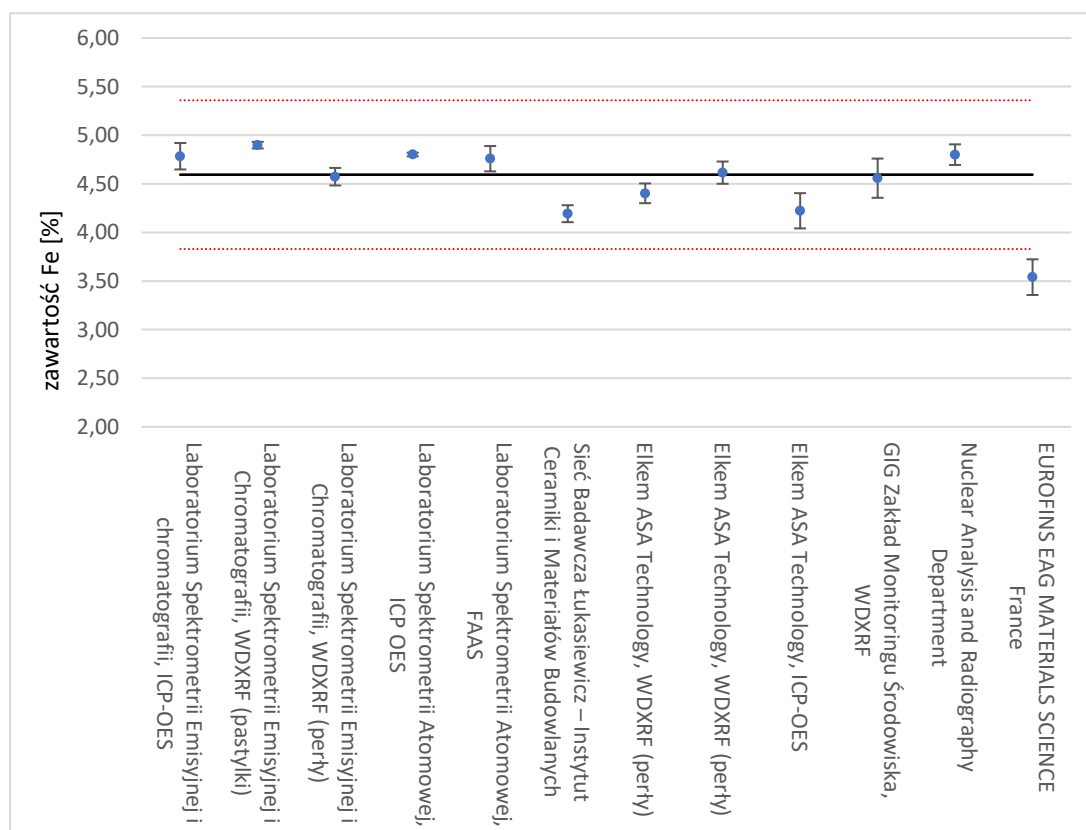
ICP-OES, Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii												
	Fe	Al	Ca	Ti	Cr	Ni	V	Mn	Cu	P	B	C
	0,3677	0,1765	0,0600	0,0300	0,0020	0,0010	0,0013	0,0046	0,0018	0,0019	0,0048	-
	0,3738	0,1798	0,0600	0,0303	0,0020	0,0010	0,0013	0,0047	0,0020	0,0020	0,0049	-
	0,3740	0,1810	0,0600	0,0303	0,0020	0,0011	0,0013	0,0047	0,0021	0,0020	0,0049	-
	0,3760	0,1815	0,0603	0,0303	0,0020	0,0011	0,0013	0,0048	0,0022	0,0021	0,0050	-
	0,3820	0,1823	0,0605	0,0305	0,0021	0,0011	0,0013	0,0051	0,0026	0,0021	0,0050	-
	0,3833	0,1828	0,0608	0,0305	0,0022	0,0011	0,0014	0,0052	0,0026	0,0021	0,0051	-
x	0,3761	0,1807	0,0603	0,0303	0,0021	0,0011	0,0013	0,0049	0,0022	0,0020	0,0050	-
Q1	0,391	0,524	0,00	0,600	0,000	0,000	0,000	0,167	0,250	0,500	0,333	-
Qn	0,083	0,079	0,375	0,000	0,500	0,000	1,000	0,167	0,000	0,000	0,333	-
Qkr	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	-
spr. Q1	OK	OK	OK	Przekr.	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	-
spr. Qn	OK	OK	OK	OK	OK	OK	Przekr.	OK	OK	OK	OK	-

Tabela 58. Test Q-Dixona dla wyników uzyskanych w Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii w materiale Si-FSM-4

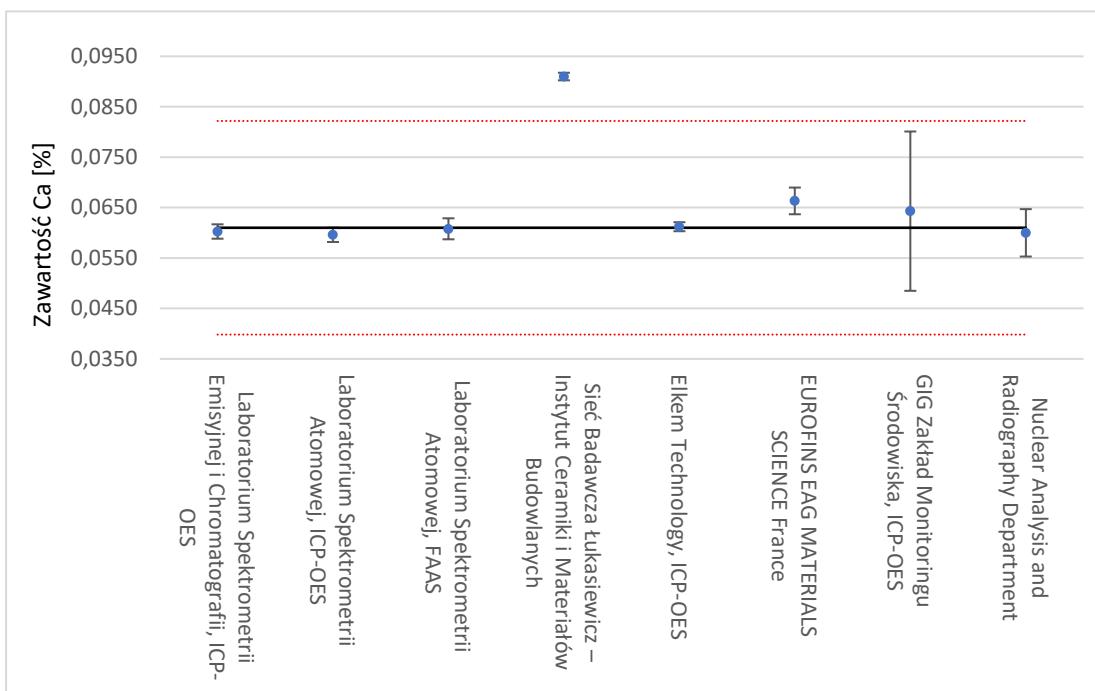
ICP-OES, Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii												
	Si	Fe	Mg	Al	Ca	Ce	La	Ba	Ti	Cr	Mn	P
	-	-	5,410	0,6388	1,981	0,3968	0,2173	0,0047	0,0485	0,0408	0,3601	0,0169
	-	-	5,633	0,6411	1,984	0,3985	0,2210	0,0048	0,0490	0,0413	0,3621	0,0170
	-	-	5,667	0,6413	1,991	0,4000	0,2220	0,0048	0,0490	0,0418	0,3625	0,0171
	-	-	5,670	0,6435	1,996	0,4008	0,2220	0,0050	0,0490	0,0420	0,3650	0,0171
	-	-	5,672	0,6478	2,002	0,4020	0,2238	0,0050	0,0493	0,0420	0,3658	0,0172
	-	-	5,687	0,6500	2,077	0,4098	0,2288	0,0051	0,0495	0,0423	0,3750	0,0173
x	-	-	5,623	0,6438	2,005	0,4013	0,2225	0,0049	0,0491	0,0417	0,3651	0,0171
Q1	-	-	0,805	0,205	0,031	0,131	0,322	0,250	0,500	0,333	0,134	0,250
Qn	-	-	0,054	0,196	0,781	0,600	0,435	0,250	0,200	0,200	0,617	0,250
Qkr	-	-	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
spr. Q1	-	-	Przekr.	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
spr. Qn	-	-	OK	OK	Przekr.	Przekr.	OK	OK	OK	OK	Przekr.	OK

W przypadku wartości przekraczających dopuszczalne Q_{kr} analizowano, czy dany wynik rzeczywiście powinien zostać usunięty, czy też przekroczenie wynika z wysokiej powtarzalności pozostałych wyników, a wynik odstający nie różni się od nich w sposób rzeczywiście istotny. Wartości zaznaczone kolorem czerwonym zostały odrzucone.

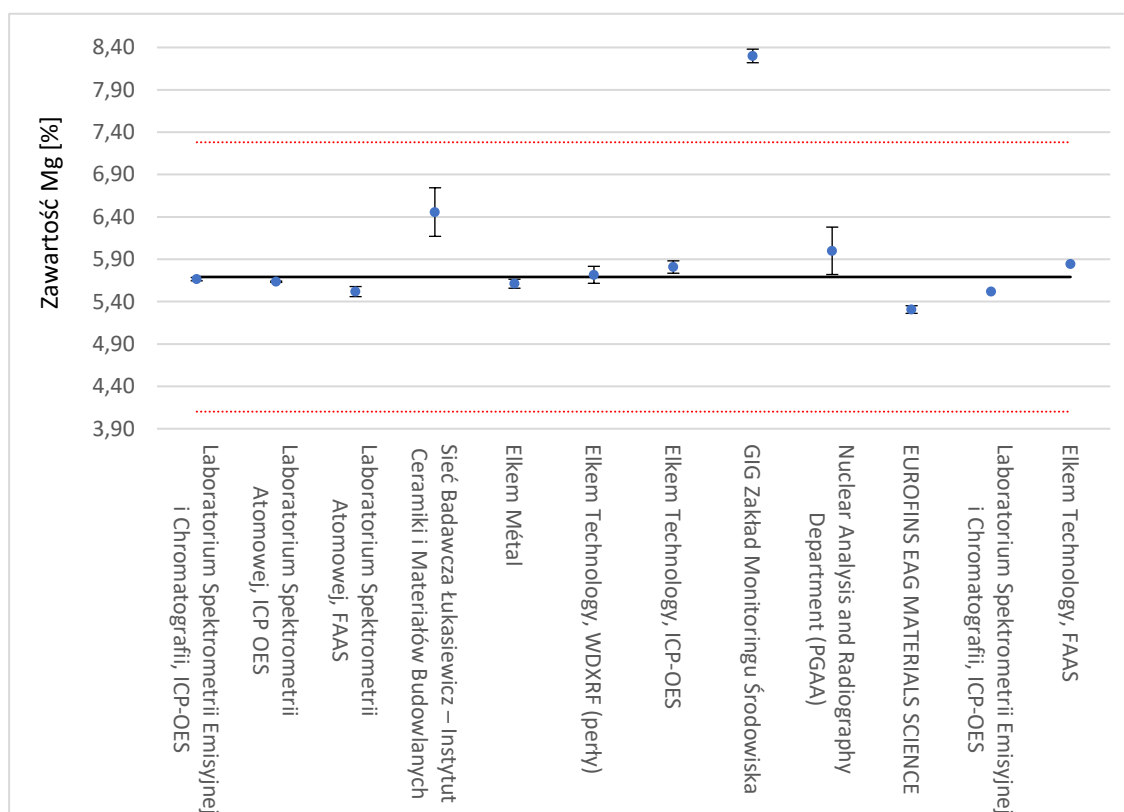
Ocena graficzna w postaci wykresu, na którym naniesiono w formie prostej medianę dla wszystkich wyników, przedział wydzielony wartościami dwukrotnego odchylenia standardowego dla wszystkich wyników od średniej dla wszystkich wyników oraz wyniki średnie uzyskane w laboratoriach wraz z ich odchyleniami standardowymi, jako słupkami błędów. Poniżej przedstawiono przykładowe wykresy, dla każdego z trzech materiałów krzemowych (wykresy dla pozostałych pierwiastków zamieszczono w załączniku 3). Taka ocena pozwala wytypować błędy grube, wykraczające poza przedział ufności $\alpha = 0,95$ oraz sprawdzić wiarygodności poszczególnych wyników, na podstawie porównania odchyleń standardowych danego laboratorium względem innego. Jest to ocena wspierająca proces decyzyjny w kwestii uznania lub odrzucenia wyników z poszczególnych laboratoriów.



Rys. 6 Graficzna ocena wyników uzyskanych z poszczególnych laboratoriów dla Fe w materiale Si-SF-3



Rys. 7 Graficzna ocena wyników uzyskanych z poszczególnych laboratoriów dla Ca w materiale Si-2



Rys. 8 Graficzna ocena wyników uzyskanych z poszczególnych laboratoriów dla Mg w materiale Si-FSM-4

Po przeprowadzonej ocenie wyników, wykonanej za pomocą testu Q-Dixona oraz metodą graficzną i po analizie technicznej, na podstawie zatwierdzonych wyników badań procesu charakteryzowania, wyznaczono wartość właściwości rozumianą jako średnia arytmetyczna ze średnich arytmetycznych wyników cząstkowych uzyskanych w poszczególnych laboratoriach. Następnie wyznaczone zostały wartości niepewności procesu charakteryzowania poszczególnych wartości właściwości (u_{char}) według wzoru:

$$u_{char} = \frac{S_{char}}{\sqrt{n}}$$

gdzie:

S_{char} – odchylenie standardowe grupy wyników (średnich arytmetycznych wyników cząstkowych) uzyskanych w poszczególnych laboratoriach;

n – liczba niezależnych zbiorów tych wyników (najczęściej będzie to liczba laboratoriów lub technik).

W tabelach 59 – 61 przedstawiono zbiór przesłanych wyników dla poszczególnych materiałów krzemowych. Wyniki zaznaczone na czerwono zostały odrzucone – decyzję o ich odrzuceniu podjęto na podstawie opisanej powyżej przeprowadzonej analizy. W podsumowaniu każdej z trzech tabel zamieszczone są wyznaczone wartości certyfikowane (X) oraz wartości niepewności procesu charakteryzowania (u_{char}).

Tabela 59. Wyniki uzyskane z poszczególnych laboratoriów dla materiału Si-SF-3 [%]

	Si	Fe	Al	Ca	Na	K	Mg	Cl	P	S	Zn	C	LOI
Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej ICP-OES	-	4,64	0,438	0,266	0,527	1,41	0,813	-	0,0214	-	0,0527	-	-
	-	4,84	0,434	0,261	0,525	1,40	0,815	-	0,0208	-	0,0523	-	-
	-	4,86	0,433	0,268	0,528	1,41	0,813	-	0,0208	-	0,0503	-	-
	-	4,59	0,431	0,264	0,529	1,44	0,806	-	0,0205	-	0,0505	-	-
	-	4,94	0,431	0,266	0,527	1,38	0,811	-	0,0215	-	0,0526	-	-
	-	4,82	0,430	0,263	0,522	1,38	0,819	-	0,0210	-	0,0523	-	-
X_I	-	4,78	0,432	0,265	0,526	1,40	0,813	-	0,0210	-	0,0518	-	-
s	-	0,14	0,003	0,003	0,003	0,02	0,004	-	0,0004	-	0,0011	-	-
Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej WDXRF (pastylki)	41,61	4,863	0,485	0,262	0,536	1,44	0,846	0,0487	0,0227	0,380	0,0537	1,32	-
	41,62	4,731	0,481	0,258	0,535	1,45	0,843	0,0490	0,0227	0,377	0,0539	1,33	-
	41,52	4,902	0,482	0,262	0,542	1,45	0,845	0,0509	0,0218	0,378	0,0536	1,33	-
	41,56	4,943	0,488	0,264	0,545	1,44	0,845	0,0488	0,0218	0,380	0,0534	1,33	-
	41,59	4,915	0,486	0,262	0,532	1,45	0,843	0,0498	0,0218	0,380	0,0536	1,32	-
	41,63	4,866	0,481	0,261	0,536	1,45	0,840	0,0501	0,0223	0,377	0,0535	1,33	-
X_I	41,59	4,898	0,484	0,261	0,538	1,45	0,844	0,0496	0,0222	0,379	0,0536	1,33	-
s	0,04	0,034	0,003	0,002	0,005	0,00	0,002	0,0009	0,0004	0,001	0,0002	0,00	-
Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej WDXRF (perły)	40,64	4,61	0,419	0,256	0,531	1,43	0,782	0,0520	0,0231	0,364	0,0539	-	-
	40,49	4,47	0,420	0,266	0,523	1,44	0,786	0,0499	0,0227	0,364	0,0539	-	-
	40,65	4,45	0,426	0,257	0,530	1,45	0,784	0,0490	0,0227	0,371	0,0539	-	-
	40,42	4,63	0,432	0,264	0,563	1,43	0,782	0,0509	0,0223	0,372	0,0538	-	-
	40,69	4,62	0,438	0,263	0,521	1,44	0,785	0,0498	0,0227	0,361	0,0537	-	-
	40,55	4,66	0,417	0,263	0,524	1,44	0,784	0,0500	0,0227	0,373	0,0538	-	-
X_I	40,57	4,57	0,425	0,262	0,526	1,44	0,784	0,0503	0,0227	0,368	0,0538	-	-
s	0,10	0,09	0,008	0,004	0,005	0,01	0,001	0,0010	0,0003	0,005	0,0001	-	-
Laboratorium Spektrometrii Atomowej ICP OES	-	4,79	0,444	0,269	0,531	1,35	0,830	-	0,0225	-	0,0591	-	-
	-	4,78	0,438	0,274	0,531	1,35	0,833	-	0,0233	-	0,0582	-	-
	-	4,83	0,432	0,265	0,537	1,37	0,832	-	0,0235	-	0,0585	-	-
	-	4,82	0,440	0,269	0,536	1,42	0,839	-	0,0220	-	0,0587	-	-

	-	4,80	0,436	0,264	0,544	1,34	0,833	-	0,0230	-	0,0589	-	-
	-	4,79	0,437	0,265	0,546	1,40	0,832	-	0,0238	-	0,0580	-	-
X_i	-	4,80	0,438	0,268	0,537	1,37	0,833	-	0,0230	-	0,0586	-	-
s	-	0,02	0,004	0,004	0,006	0,03	0,003	-	0,0007	-	0,0004	-	-
	-	4,70	0,434	0,260	0,542	1,38	0,820	-	-	-	0,0576	-	-
	-	4,84	0,438	0,267	0,541	1,37	0,838	-	-	-	0,0573	-	-
Laboratorium Spektrometrii Atomowej FAAS	-	4,72	0,415	0,251	0,535	1,32	0,818	-	-	-	0,0567	-	-
	-	4,92	0,419	0,264	0,541	1,35	0,799	-	-	-	0,0571	-	-
	-	4,55	0,432	0,251	0,551	1,39	0,799	-	-	-	0,0560	-	-
	-	4,82	0,416	0,248	0,539	1,34	0,782	-	-	-	0,0548	-	-
X_i	-	4,76	0,426	0,257	0,540	1,36	0,809	-	-	-	0,0566	-	-
s	-	0,13	0,010	0,008	0,003	0,03	0,020	-	-	-	0,0010	-	-
	38,95	-	-	-	-	-	-	0,0493	-	-	-	-	2,67
	38,76	-	-	-	-	-	-	0,0536	-	-	-	-	2,60
Laboratorium Analiz Klasycznych	38,97	-	-	-	-	-	-	0,0545	-	-	-	-	2,58
	38,89	-	-	-	-	-	-	0,0528	-	-	-	-	2,68
	39,07	-	-	-	-	-	-	0,0525	-	-	-	-	2,61
	39,01	-	-	-	-	-	-	0,0532	-	-	-	-	2,72
X_i	38,94	-	-	-	-	-	-	0,0533	-	-	-	-	2,64
s	0,107	-	-	-	-	-	-	0,0008	-	-	-	-	0,05
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych ICP-OES	40,76	4,31	0,488	0,297	0,568	1,51	0,917	-	0,0214	0,369	0,0535	-	2,08
	40,77	4,16	0,475	0,272	0,546	1,51	0,911	-	0,0214	0,370	0,0521	-	2,08
	40,91	4,18	0,478	0,275	0,564	1,51	0,917	-	0,0227	0,380	0,0503	-	2,02
	40,78	4,11	0,479	0,270	0,578	1,52	0,905	-	0,0222	0,366	0,0534	-	2,10
	40,69	4,29	0,493	0,284	0,562	1,51	0,912	-	0,0218	0,371	0,0539	-	2,06
	40,75	4,11	0,474	0,275	0,553	1,50	0,906	-	0,0222	0,371	0,0496	-	1,96
X_i	40,75	4,19	0,481	0,279	0,562	1,51	0,911	-	0,0220	0,369	0,0521	-	2,05
s	0,03	0,09	0,008	0,010	0,011	0,01	0,005	-	0,0005	0,002	0,0018	-	0,05
Elkem ASA Technology XRF Perły	41,04	4,23	0,453	0,262	0,517	1,46	-	-	0,0218	-	0,0603	1,37	1,88
	40,47	4,49	0,487	0,262	0,519	1,46	-	-	0,0218	-	0,0586	1,26	1,90
	40,29	4,52	0,484	0,261	0,510	1,43	-	-	0,0218	-	0,0603	1,39	1,75

	41,42	4,41	0,445	0,264	0,502	1,38	-	-	0,0223	-	0,0611	1,5	1,66
	40,56	4,36	0,468	0,259	0,518	1,45	-	-	0,0218	-	0,0586	1,36	1,83
	40,92	4,41	0,457	0,263	0,517	1,46	-	-	0,0218	-	0,0603	1,46	1,82
X_I	40,78	4,40	0,466	0,262	0,514	1,44	-	-	0,0219	-	0,0599	1,39	1,81
s	0,42	0,10	0,017	0,002	0,007	0,03	-	-	0,0002	-	0,0010	0,08	0,09
	41,09	4,42	0,467	0,273	-	1,47	0,917	-	0,0188	-	-	-	-
	40,40	4,70	0,507	0,272	-	1,47	0,902	-	0,0188	-	-	-	-
Elkem ASA	40,52	4,76	0,509	0,273	-	1,45	0,899	-	0,0192	-	-	-	-
Technology	41,48	4,62	0,465	0,277	-	1,40	0,920	-	0,0192	-	-	-	-
XRF Perły	40,70	4,58	0,483	0,271	-	1,47	0,900	-	0,0188	-	-	-	-
	40,94	4,61	0,473	0,273	-	1,47	0,908	-	0,0188	-	-	-	-
X_I	40,85	4,61	0,484	0,273	-	1,45	0,908	-	0,0189	-	-	-	-
s	0,40	0,11	0,020	0,002	-	0,03	0,009	-	0,0002	-	-	-	-
	-	4,15	0,445	0,252	0,538	1,44	0,809	-	0,0212	0,368	0,0522	-	-
	-	3,94	0,421	0,238	0,529	1,44	0,787	-	0,0207	0,365	0,0513	-	-
Elkem	-	4,16	0,433	0,240	0,530	1,45	0,784	-	0,0211	0,371	0,0504	-	-
Technology	-	4,45	0,425	0,241	0,514	1,40	0,776	-	0,0209	0,376	0,0514	-	-
ICP-OES	-	4,28	0,424	0,241	0,516	1,40	0,775	-	0,0209	0,360	0,0532	-	-
	-	4,36	0,430	0,246	0,520	1,41	0,783	-	0,021	0,374	0,0520	-	-
X_I	-	4,22	0,430	0,243	0,525	1,42	0,786	-	0,0210	0,369	0,0518	-	-
s	-	0,18	0,009	0,005	0,009	0,02	0,012	-	0,0002	0,006	0,0010	-	-
	40,58	4,31	0,395	0,248	0,398	1,41	0,851	-	0,0217	0,510	-	-	2,37
	39,82	4,75	0,398	0,264	0,387	1,27	0,806	-	0,0222	0,521	-	-	-
GIG Zakład	40,27	4,43	0,377	0,261	0,392	1,28	0,806	-	0,0222	0,503	-	-	-
Monitoringu	39,79	4,74	0,398	0,264	0,391	1,27	0,797	-	0,0234	0,508	-	-	-
Środowiska	40,27	4,39	0,377	0,264	0,408	1,28	0,828	-	0,0222	0,489	-	-	-
WDXRF	39,79	4,73	0,401	0,266	0,388	1,27	0,804	-	0,0226	0,511	-	-	-
X_I	40,09	4,56	0,391	0,264	0,394	1,28	0,815	-	0,0224	0,507	-	-	2,37
s	0,34	0,20	0,011	0,002	0,008	0,004	0,021	-	0,0006	0,050	-	-	0,09

Nuclear Analysis and Radiography Department (PGAA)													
X _i	39,00	4,80	0,560	0,240	0,590	1,59	0,900	0,0550	-	0,360	-	-	
U	0,53	0,11	0,016	0,010	0,015	0,030	0,054	0,0009		0,010			
EUROFINS EAG	40,20	3,67	0,380	0,240	0,400	1,41	0,790	-	0,023	0,40	0,055	1,40	-
MATERIALS	40,25	3,33	0,440	0,250	0,410	1,32	0,770	-	0,025	0,38	0,052	1,40	-
SCIENCE France		3,62	0,430	0,230	0,410	1,36	0,790	-	0,025	0,38	0,053	1,40	-
ICP-OES, C-IR													
X _i	40,23	3,54	0,435	0,240	0,407	1,36	0,783	-	0,024	0,39	0,053	1,40	-
s	0,04	0,18	0,032	0,010	0,006	0,05	0,012	-	0,001	0,01	0,002	0,00	-
Podsumowanie													
X	40,15	4,69	0,450	0,259	0,540	1,41	0,835	0,0520	0,0223	0,372	0,0540	1,37	2,22
min	38,94	4,40	0,425	0,240	0,514	1,36	0,783	0,0496	0,0210	0,360	0,0518	1,33	1,8
max	40,85	4,90	0,484	0,279	0,590	1,45	0,911	0,0550	0,0243	0,387	0,0586	1,40	2,64
S _{char}	0,78	0,16	0,025	0,013	0,023	0,038	0,050	0,003	0,0010	0,009	0,002	0,040	0,3
2S _{char}	1,55	0,32	0,051	0,025	0,046	0,076	0,099	0,005	0,0021	0,019	0,005	0,080	0,73
U _{wzgl}	0,68	1,13	1,79	1,39	1,43	0,90	1,72	2,47	1,55	1,03	1,60	1,68	8,25
U _{char}	0,27	0,053	0,0080	0,0036	0,0077	0,013	0,014	0,0013	0,00034	0,0038	0,0009	0,023	0,18

Tabela 60. Wyniki uzyskane z poszczególnych laboratoriów dla materiału Si-2 [%]

	Fe	Al	Ca	Ti	Cr	Ni	V	Mn	Cu	P	B	C
	0,368	0,182	0,0600	0,0305	0,0020	0,0011	0,0013	0,0047	0,0026	0,0019	0,0050	-
Laboratorium	0,383	0,183	0,0600	0,0300	0,0020	0,0011	0,0013	0,0052	0,0026	0,0020	0,0049	-
Spektrometrii	0,374	0,182	0,0608	0,0305	0,0021	0,0010	0,0013	0,0048	0,0022	0,0020	0,0049	-
Emisyjnej i	0,382	0,177	0,0600	0,0303	0,0022	0,0011	0,0013	0,0051	0,0021	0,0021	0,0050	-
Chromatografii,	0,376	0,181	0,0605	0,0303	0,0020	0,0011	0,0013	0,0047	0,0020	0,0021	0,0048	-
ICP-OES	0,374	0,180	0,0603	0,0303	0,0020	0,0010	0,0014	0,0046	0,0018	0,0021	0,0051	-
X_i	0,376	0,181	0,0603	0,0303	0,0021	0,0011	0,0013	0,0049	0,0022	0,0020	0,0050	-
s	0,006	0,002	0,0003	0,0002	0,0001	0,0001	0,00004	0,0002	0,0003	0,0001	0,00010	-
	0,407	0,170	0,0599	0,0293	0,0021	0,00092	0,00099	0,0044	0,0028	0,0020	0,0050	-
Laboratorium	0,406	0,170	0,0586	0,0303	0,0020	0,0011	0,00084	0,0042	0,0029	0,0018	0,0045	-
Spektrometrii	0,406	0,171	0,0587	0,0296	0,0022	0,0010	0,0011	0,0042	0,0029	0,0016	0,0047	-
Atomowej, ICP	0,407	0,168	0,0594	0,0311	0,0022	0,0010	0,0011	0,0045	0,0030	0,0015	0,0049	-
OES	0,407	0,172	0,0605	0,0315	0,0021	0,0012	0,0011	0,0044	0,0030	0,0018	0,0050	-
	0,406	0,171	0,0605	0,0296	0,0023	0,0010	0,0011	0,0045	0,0029	0,0019	0,0050	-
X_i	0,406	0,170	0,0596	0,0302	0,0022	0,0010	0,0010	0,0044	0,0029	0,0018	0,0049	-
s	0,0004	0,001	0,0008	0,0009	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	-
	0,409	0,180	0,0588	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,410	0,180	0,0628	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Laboratorium	0,402	0,183	0,0609	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Spektrometrii	0,401	0,176	0,0607	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atomowej, FAAS	0,399	0,177	0,0578	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,412	0,180	0,0638	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X_i	0,405	0,179	0,0608	-	-	-	-	-	-	-	-	-
s	0,005	0,003	0,0023	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,405	0,183	0,0890	0,0250	0,0017	-	0,0010	0,0040	0,0020	-	0,0040	0,0230
Sieć Badawcza	0,406	0,219	0,0930	0,0250	0,0017	-	0,0010	0,0040	0,0020	-	0,0040	0,0230
Łukasiewicz –	0,408	0,188	0,0900	0,0260	0,0017	-	0,0010	0,0040	0,0020	-	0,0040	0,0260
Instytut Ceramiki	0,407	0,187	0,0900	0,0250	0,0017	-	0,0010	0,0040	0,0020	-	0,0040	0,0180
i Materiałów	0,403	0,185	0,0850	0,0250	0,0017	-	0,0010	0,0040	0,0020	-	0,0040	0,0300
Budowlanych												

	0,407	0,245	0,0990	0,0250	0,0017	-	0,0010	0,0040	0,0020	-	0,0040	0,0230
X_i	0,406	0,201	0,0910	0,0252	0,0017	-	0,0010	0,0040	0,0020	-	0,0040	0,0238
s	0,002	0,025	0,0047	0,0004	0,0000	-	0,0000	0,0000	0,0000	-	0,0000	0,0040
	0,369	0,180	0,0605	0,0299	0,0023	0,0014	0,0015	0,0053	0,0028	0,0020	0,0044	0,0452
	0,374	0,176	0,0611	0,0285	0,0022	0,0013	0,0014	0,0052	0,0027	0,0020	0,0043	0,0447
Elkem Technology, ICP- OES	0,380	0,178	0,0612	0,0297	0,0025	0,0014	0,0014	0,0055	0,0028	0,0020	0,0042	0,0474
	0,376	0,180	0,0612	0,0298	0,0024	0,0014	0,0014	0,0050	0,0028	0,0020	0,0042	0,0408
	0,369	0,179	0,0615	0,0299	0,0024	0,0014	0,0015	0,0053	0,0028	0,0020	0,0042	0,0458
	0,368	0,177	0,0618	0,0277	0,0023	0,0013	0,0014	0,0050	0,0027	0,0019	0,0043	0,0450
X_i	0,373	0,178	0,0612	0,0293	0,0024	0,0014	0,0014	0,0052	0,0028	0,0020	0,0043	0,0448
s	0,005	0,002	0,0004	0,0009	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001	0,00004	0,0001	0,0022
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0018	0,0044	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0019	0,0043	-
Elkem Technology, ICP- OES	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0019	0,0042	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0019	0,0042	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0020	0,0042	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0020	0,0043	-
X_i	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0019	0,0043	-
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0001	0,0001	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0020	0,0040	0,0432
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0020	0,0039	0,0438
REC Solar	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0020	0,0039	0,0439
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0018	0,0036	0,0445
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0020	0,0038	0,0440
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0020	0,0039	0,0435
X_i	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0020	0,0038	0,0438
s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0001	0,0001	0,0004
GIG Zakład Monitoringu Środowiska												
X_i	0,379	0,229	0,0643	-	0,0025	0,0008	-	0,0049	0,0026	0,0019	0,0028	0,12

<i>U</i>	0,076	0,046	0,0129	-	0,0005	0,0003	-	0,0010	0,0005	0,0004	0,0006	0,01
Nuclear Analysis and Radiography Department, PGAA	0,400	0,250	0,0600	0,0350	-	-	-	-	-	-	0,0045	-
<i>u</i>	0,014	0,011	0,0082	0,0012	-	-	-	-	-	-	0,0001	-
EUROFINS EAG MATERIALS SCIENCE France	0,389	0,190	0,068	0,0308	0,0028	0,0024	0,0015	0,0049	0,0038	0,0064	0,0056	0,042
	0,387	0,185	0,066	0,0305	0,0028	0,0025	0,0016	0,0051	0,0037	0,0067	0,0056	0,044
	0,377	0,187	0,065	0,0294	0,0026	0,0020	0,0015	0,0048	0,0040	0,0076	0,0055	0,043
X_i	0,384	0,187	0,0663	0,0302	0,0027	0,0023	0,0015	0,0049	0,0038	0,0069	0,0056	0,043
<i>s</i>	0,006	0,003	0,002	0,0007	0,0001	0,0003	0,0001	0,0002	0,0002	0,0006	0,0001	0,001
Laboratorium Spektrometrii Emisyjnej i Chromatografii Metoda dodatku wzorca i pomiar WDXRF												
X_i	-	0,180	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>U</i>	-	0,008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Podsumowanie												
X	0,391	0,182	0,0618	0,0310	0,0022	0,0011	0,0013	0,0047	0,0025	0,0019	0,0044	0,0439
min	0,373	0,170	0,0596	0,0293	0,0017	0,0008	0,0010	0,0040	0,0020	0,0018	0,0038	0,0430
max	0,406	0,201	0,0663	0,0350	0,0027	0,0014	0,0015	0,0052	0,0029	0,0020	0,0050	0,0448
<i>S_{char}</i>	0,015	0,010	0,0025	0,0023	0,0004	0,0002	0,0002	0,0004	0,0004	0,0001	0,0004	0,0009
2s_{char}	0,029	0,019	0,0051	0,0046	0,0007	0,0005	0,0005	0,0009	0,0008	0,0002	0,0008	0,0018
<i>U_{wzgl}</i>	1,3	2,0	1,6	3,3	6,6	10,9	8,4	3,8	6,8	2,0	3,5	1,2
u_{char}	0,005	0,004	0,0010	0,0010	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,00004	0,0002	0,0005

Tabela 61. Wyniki uzyskane z poszczególnych laboratoriów dla materiału Si-FSM-4 [%]

	Si	Fe	Mg	Al	Ca	Ce	La	Ba	Ti	Cr	Mn	P
	-	-	5,67	0,641	2,00	0,400	0,224	0,0050	0,0490	0,0420	0,366	0,0171
Laboratorium	-	-	5,69	0,641	2,08	0,410	0,229	0,0048	0,0490	0,0423	0,360	0,0173
Spektrometrii	-	-	5,67	0,639	1,99	0,402	0,222	0,0048	0,0490	0,0420	0,362	0,0170
Emisyjnej i	-	-	5,67	0,650	2,00	0,401	0,222	0,0050	0,0495	0,0418	0,375	0,0172
Chromatografii	-	-	5,67	0,650	2,00	0,401	0,222	0,0050	0,0495	0,0418	0,375	0,0172
ICP-OES	-	-	5,41	0,644	1,98	0,397	0,217	0,0051	0,0493	0,0413	0,363	0,0171
	-	-	5,63	0,648	1,98	0,399	0,221	0,0047	0,0485	0,0408	0,365	0,0169
X	-	-	5,67	0,644	2,01	0,401	0,222	0,0049	0,0491	0,0417	0,363	0,0171
s	-	-	0,02	0,004	0,04	0,005	0,004	0,0002	0,0003	0,0006	0,002	0,0001
	44,16	44,09	5,62	0,655	1,89	0,395	0,231	0,0045	0,0486	0,0456	0,400	0,0173
Laboratorium	44,19	43,86	5,64	0,653	1,87	0,398	0,230	0,0041	0,0479	0,0467	0,400	0,0176
Spektrometrii	43,86	43,72	5,64	0,660	1,85	0,395	0,232	0,0049	0,0481	0,0461	0,391	0,0172
Atomowej	44,01	44,16	5,64	0,657	1,91	0,391	0,231	0,0049	0,0493	0,0468	0,394	0,0173
ICP OES	44,00	44,29	5,63	0,657	1,92	0,399	0,229	0,0047	0,0499	0,0459	0,394	0,017
	44,22	44,26	5,64	0,656	1,91	0,392	0,233	0,0049	0,0497	0,0463	0,400	0,0167
X	44,07	44,06	5,63	0,656	1,89	0,395	0,231	0,0047	0,0489	0,0462	0,397	0,0172
s	0,14	0,23	0,01	0,002	0,03	0,003	0,001	0,0003	0,0008	0,0005	0,004	0,0003
	-	-	5,58	-	1,99	0,417	0,228	-	-	-	0,353	-
Laboratorium	-	-	5,54	-	2,01	0,410	0,221	-	-	-	0,354	-
Spektrometrii	-	-	5,55	-	2,17	0,424	0,226	-	-	-	0,379	-
Emisyjnej i	-	-	5,53	-	2,05	0,403	0,207	-	-	-	0,368	-
Chromatografii	-	-	5,53	-	2,05	0,403	0,207	-	-	-	0,368	-
perły, XRF	-	-	5,50	-	2,09	0,407	0,236	-	-	-	0,374	-
	-	-	5,41	-	2,11	0,415	0,222	-	-	-	0,375	-
X	-	-	5,52	-	2,07	0,413	0,223	-	-	-	0,367	-
s	-	-	0,06	-	0,07	0,008	0,010	-	-	-	0,011	-
	-	-	5,39	0,638	1,88	-	-	-	-	0,0451	0,396	-
Laboratorium	-	-	5,38	0,646	1,91	-	-	-	-	0,0451	0,399	-
Spektrometrii	-	-	5,50	0,642	1,92	-	-	-	-	0,0444	0,400	-
Atomowej	-	-	5,47	0,645	1,95	-	-	-	-	0,0452	0,398	-
FAAS	-	-	5,47	0,644	1,95	-	-	-	-	0,0450	0,398	-

	-	-	5,43	0,651	1,95	-	-	-	-	0,0454	0,398	-
X	-	-	5,44	0,644	1,93	-	-	-	-	0,0450	0,398	-
s	-	-	0,05	0,004	0,03	-	-	-	-	0,0003	0,001	-
	43,80	44,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	44,29	44,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Laboratorium	44,21	44,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Analiz	44,21	44,29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Klasycznych	44,24	44,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	44,05	44,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X	44,13	44,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
s	0,18	0,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	6,82	0,504	2,88	-	-	0,0034	0,0496	0,0356	0,327	0,0072
Sieć Badawcza	-	-	6,57	0,502	2,65	-	-	0,0024	0,0509	0,0366	0,332	0,0087
Łukasiewicz –	-	-	6,00	0,471	2,60	-	-	0,0018	0,0502	0,0362	0,328	0,0083
Instytut Ceramiki	-	-	6,27	0,474	2,62	-	-	0,0019	0,0496	0,0364	0,330	0,0073
i Materiałów	-	-	6,47	0,494	2,73	-	-	0,0026	0,0498	0,0363	0,329	0,0058
Budowlanych	-	-	6,61	0,507	2,78	-	-	0,0024	0,0507	0,0367	0,332	0,0072
X	-	-	6,46	0,492	2,71	-	-	0,0024	0,0501	0,0363	0,330	0,0074
s	-	-	0,29	0,016	0,11	-	-	0,0006	0,0006	0,0004	0,002	0,0010
	-	43,35	5,59	0,66	2,05	0,40	0,21	-	-	-	-	-
	-	43,21	5,63	0,66	2,07	0,40	0,22	-	-	-	-	-
Elkem Métal	-	43,07	5,56	0,66	2,04	0,40	0,21	-	-	-	-	-
Chicoutimi	-	43,22	5,71	0,67	2,07	0,40	0,21	-	-	-	-	-
	-	43,35	5,59	0,67	2,05	0,39	0,21	-	-	-	-	-
	-	43,13	5,59	0,66	2,05	0,39	0,21	-	-	-	-	-
X	-	43,22	5,61	0,66	2,06	0,40	0,21	-	-	-	-	-
s	-	0,11	0,05	0,01	0,01	0,01	0,00	-	-	-	-	-
	45,54	43,79	5,88	0,800	2,131	0,408	0,230	-	-	0,050	0,368	-
Elkem	45,61	44,45	5,78	0,610	2,114	0,360	0,250	-	-	0,050	0,371	-
Technology	45,58	44,58	5,63	0,620	2,067	0,401	0,220	-	-	0,050	0,375	-
XRF Perty	45,49	44,63	5,64	0,610	2,094	0,422	0,220	-	-	0,040	0,368	-

	45,43	44,39	5,64	0,740	2,070	0,383	0,210	-	-	0,050	0,369	-
	45,57	44,55	5,73	0,620	2,087	0,361	0,230	-	-	0,050	0,368	-
X	45,54	44,52	5,72	0,6667	2,094	0,389	0,227	-	-	0,048	0,370	-
s	0,07	0,10	0,10	0,0561	0,025	0,026	0,014	-	-	0,004	0,003	-
	-	45,60	5,81	-	2,11	-	-	0,0047	0,0509	0,0426	0,350	0,0129
	-	44,20	5,69	-	2,08	-	-	0,0054	0,0514	0,0420	0,350	0,0130
Elkem Technology	-	43,90	5,80	-	2,02	-	-	0,0054	0,0517	0,0428	0,348	0,0131
ICP OES	-	44,90	5,91	-	2,01	-	-	0,0050	0,0526	0,0430	0,351	0,0133
	-	43,90	5,85	-	1,97	-	-	0,0052	0,0519	0,0424	0,355	0,0132
	-	45,30	5,79	-	2,06	-	-	0,0051	0,0523	0,0430	0,357	0,0133
X	-	44,63	5,81	-	2,04	-	-	0,0051	0,0518	0,0426	0,352	0,0131
s	-	0,74	0,07	-	0,05	-	-	0,0003	0,0006	0,0004	0,003	0,0002
	-	-	5,840	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	5,860	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Elkem Technology	-	-	5,830	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FAAS	-	-	5,900	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	5,820	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	5,820	-	-	-	-	-	-	-	-	-
X	-	-	5,85	-	-	-	-	-	-	-	-	-
s	-	-	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
GIG Zakład Monitoringu Środowiska			8,30		1,887	0,473	0,295	0,0046		0,0335	0,324	0,0103
U			0,08		0,377	0,28	0,18	0,0009		0,0067	0,065	0,0021
Nuclear Analysis and Radiography Department (PGAA)	46,00	45,00	6,000	0,570	1,900	0,4000	0,2400	-	0,056		0,380	-
U	0,670	0,67	0,28	0,021	0,054	0,027	0,0075		0,0020		0,011	
Nuclear Analysis and Radiography Department (NAA)		45,97				0,4089	0,2291			0,0436		

<i>U</i>	<i>0,83</i>					<i>0,0074</i>	<i>0,0042</i>			<i>0,0006</i>		
EUROFINS EAG	47,12	43,36	5,31	0,614	1,71	0,332	0,187	0,0055	0,0507	0,042	0,370	0,0169
MATERIALS	46,93	43,13	5,35	0,635	1,71	0,326	0,184	0,0053	0,0522	0,041	0,373	0,0170
SCIENCE	47,13	43,23	5,26	0,610	1,74	0,329	0,186	0,0054	0,0507	0,042	0,371	0,0182
X	47,06	43,24	5,31	0,620	1,72	0,329	0,186	0,0054	0,0512	0,042	0,371	0,0174
s	0,11	0,115	0,05	0,013	0,02	0,003	0,002	0,0001	0,0009	0,001	0,002	0,001
Podsumowanie												
X	44,94	44,13	5,65	0,649	2,008	0,401	0,226	0,0049	0,0512	0,0442	0,375	0,0172
min	44,07	43,22	5,31	0,620	1,894	0,389	0,212	0,0046	0,0489	0,0417	0,352	0,0171
max	46,00	45,00	6,00	0,667	2,069	0,413	0,240	0,0054	0,0560	0,0483	0,398	0,0174
<i>S</i> _{char}	0,98	0,682	0,20	0,017	0,080	0,008	0,009	0,0003	0,0026	0,0025	0,016	0,0001
2s _{char}	1,96	1,36	0,41	0,034	0,16	0,016	0,017	0,0007	0,0052	0,0050	0,032	0,0003
<i>U</i> _{wzgl}	1,09	0,58	1,14	1,08	1,41	0,76	1,45	3,01	2,09	2,14	1,51	0,46
u _{char}	0,49	0,26	0,06	0,007	0,028	0,003	0,003	0,0001	0,0011	0,0009	0,006	0,0001

X_i – średnia dla wyników uzyskanych w ramach danego laboratorium;

s – odchylenie standardowe dla wyników uzyskanych w ramach danego laboratorium;

X – wartość certyfikowana.

Niepewności rozszerzone wyznaczonych wartości właściwości (wartości certyfikowanych) oblicza się poprzez propagację wartości niepewności standardowych wyznaczonych na poszczególnych etapach: u_h , u_{stab} , u_{trans} , u_{char} zgodnie z wzorem:

$$U = 2 \times \sqrt{u_h^2 + u_{stab}^2 + u_{trans}^2 + u_{char}^2}$$

gdzie:

u_h – niepewność standardowa jednorodności (wyznaczona w etapie statystycznej oceny jednorodności);

u_{stab} – niepewność standardowa stabilności długoterminowej

u_{trans} – niepewność standardowa stabilności krótkoterminowej (transportowej)

u_{char} – niepewność standardowa wartości właściwości (wyznaczona w etapie charakteryzowania);

Z uwagi na pomijalną wartość standardowych niepewności stabilności długo- oraz krótkoterminowej, nie zostały one uwzględnione w budżecie niepewności rozszerzonej, która została oszacowana z uwzględnieniem dwóch składowych, zgodnie ze wzorem: składowych:

$$U = 2 * \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2}$$

gdzie:

u_{char} – niepewność standardowa wartości właściwości (wyznaczona w etapie charakteryzowania);

u_h – niepewność standardowa jednorodności (wyznaczona w etapie statystycznej oceny jednorodności).

W poniższych tabelach zestawiono wyznaczone wartości certyfikowane, składowe budżetu niepewności rozszerzonej oraz jej wartość.

Tabela 62. Wyznaczone wartości certyfikowane, składowe budżetu niepewności rozszerzonej oraz wartość niepewności rozszerzonej dla pierwiastków w materiale Si-SF-3, [%]

	Si	Fe	Al	Ca	Na	K	Mg	Cl	P	S	Zn	C	LOI
	[%]												
X	40,15	4,69	0,450	0,2594	0,540	1,410	0,835	0,0520	0,02227	0,3718	0,0540	1,372	2,22
u_{char}	0,27	0,053	0,0080	0,0036	0,0077	0,013	0,014	0,0013	0,00034	0,0038	0,00086	0,023	0,18
u_h	0,064	0,059	0,0060	0,0016	0,0025	0,0040	0,0016	0,00055	0,00016	0,0021	0,00016	0,043	0,055
$u_{h(rel.)}$	0,16%	1,27%	1,33%	0,63%	0,47%	0,28%	0,19%	1,05%	0,70%	0,58%	0,30%	3,12%	2,48%
U	0,57	0,16	0,021	0,0080	0,017	0,027	0,029	0,0028	0,00076	0,0088	0,0018	0,098	0,39

Straty przy prażeniu - LOI (badania stabilności, jednorodności oraz w procesie charakteryzowania) oznaczane były metodą wagową opracowaną w Laboratorium Analiz Klasycznych Łukasiewicz – IMN

Tabela 63. Wyznaczone wartości certyfikowane, składowe budżetu niepewności rozszerzonej oraz wartość niepewności rozszerzonej dla pierwiastków w materiale Si-2, [%]

	Fe	Al	Ca	Ti	Cr	Ni	V	Mn	Cu	P	B	C
	[%]				[mg/kg]							[%]
X	0,391	0,182	0,0618	0,0310	22,5	10,7	12,6	47,1	25,0	19,3	43,8	0,0439
u_{char}	0,0052	0,0036	0,0010	0,0010	1,5	1,2	1,1	1,8	1,7	0,4	1,6	0,00053
u_h	0,0042	0,0058	0,00069	0,0017	1,5	0,2	0,3	1,0	1,6	0,6	0,7	0,0033
$u_{h(rel.)}$	1,1%	3,2%	1,1%	5,4%	6,8%	2,1%	2,6%	2,2%	6,2%	3,2%	1,7%	7,6%
U	0,014	0,014	0,0024	0,0039	4,3	2,4	2,3	4,2	4,7	1,5	3,5	0,0068

Tabela 64. Wyznaczone wartości certyfikowane, składowe budżetu niepewności rozszerzonej oraz wartość niepewności rozszerzonej dla pierwiastków w materiale Si-FSM-4, [%]

	Si	Fe	Mg	Al	Ca	Ce	La	Ba	Ti	Cr	Mn	P
	[%]							[mg/kg]	[%]			
X	44,94	44,13	5,65	0,649	2,00	0,401	0,226	49,4	0,0512	0,0442	0,375	0,0172
u_{char}	0,49	0,26	0,064	0,0070	0,028	0,0031	0,0033	1,5	0,0011	0,00094	0,0057	0,00008
u_h	0,033	0,066	0,089	0,019	0,048	0,013	0,0073	1,3	0,00085	0,00073	0,0063	0,0019
$u_{h(rel.)}$	0,1%	0,1%	1,6%	3,0%	2,4%	3,2%	3,2%	2,5%	1,7%	1,7%	1,7%	11,3%
U	0,99	0,54	0,22	0,041	0,12	0,027	0,017	3,9	0,0028	0,0024	0,017	0,0039

1.6. Działania w systemie jakości ISO 17034

Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN od maja 2021 roku posiada akredytację na spełnienie wymagań normy ISO 17034 o numerze certyfikatu RM 006.

Badania nad opracowywaniem nowych certyfikowanych materiałów odniesienia dla trzech różnych gatunków materiałów krzemowych: pyłu krzemionkowego, krzemu metalicznego oraz stopu żelazokrzemu magnezowego prowadzono zgodnie z wymaganiami formalnymi dotyczącymi opracowywania CRM-ów, zebranych w odpowiednich dokumentach normatywnych, takich jak:

- Norma PN-EN ISO 17034:2017 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia [1];
- Norma PN-EN ISO 17025 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących [2];
- ISO Guide 35:2017; Guidance for Characterization and Assessment of Homogeneity and Stability [55];
- ISO Guide 31:2017, Reference materials – Contents of certificates, labels and accompanying documentation [56].

Każdemu opracowywanemu CRM-owi towarzyszy Plan Produkcji – dokument systemowy zawierający wszystkie informacje dotyczące opracowywanego materiału, założeń produkcyjnych i spełnienia kryteriów. Dla każdego z opracowywanych w ramach pracy doktorskiej CRM-ów utworzono taki dokument zawierający takie informacje jak: wybór materiału; weryfikacja tożsamości materiału; utrzymanie odpowiednich warunków środowiskowych dla wszystkich działań; przetwarzanie materiału; wybór procedur pomiarowych i ich walidacja; sprawdzenie i wzorcowanie wyposażenia pomiarowego; specyfikacja kryteriów akceptacji oraz oceny jednorodności, łącznie z pobraniem próbek; specyfikacja kryteriów akceptacji oraz oceny i monitorowania stabilności, łącznie z pobraniem próbek; projektowanie i organizowanie stosownych działań związanych z charakteryzowaniem, łącznie z pobraniem próbek; przypisywanie wartości właściwości; określenie budżetów niepewności i oszacowanie niepewności wartości certyfikowanej; zdefiniowanie kryteriów akceptacji dla poziomów mezurandu i ich niepewności; zapewnienie spójności pomiarowej wartości certyfikowanej; wydanie dokumentów RM; zapewnienie odpowiedniego magazynowania; zapewnienie odpowiedniego etykietowania; zapewnienie odpowiedniego transportu; zapewnienie monitoringu stabilności; zapewnienie właściwej obsługi posprzedażowej. Plany Produkcji poszczególnych materiałów są dokumentacją systemową przechowywaną w Łukasiewicz-IMN, stanowiącą informację chronioną tajemnicą przedsiębiorstwa i w związku z tym nie są załączane do tej pracy.

Po zakończonym procesie charakteryzowania i wyznaczeniu wartości certyfikowanych zostały opracowane stosowne dokumenty – certyfikaty oraz etykiety, zgodne z wymaganiami normy ISO 17034 oraz przewodnika ISO Guide 31 [1, 56].

W celu utworzenia certyfikatu CRM zebrane zostały informacje odnośnie: spójności pomiarowej wartości certyfikowanej, oceny i monitorowania stabilności, oraz przypisanej wartości właściwości wraz z wyznaczoną jej niepewnością. Certyfikaty CRM-ów zawierają wszelkie niezbędne informacje, takie jak: tytuł dokumentu, symbol CRM-u, nazwę CRM-u, dane kontaktowe producenta, przeznaczenie, minimalną ilość próbek, okres ważności, informację dotyczącą przechowywania, instrukcje postępowania i użytkowania, które są wystarczające do zapewnienia integralności materiału, numer strony i całkowitą liczbę stron, wersję dokumentu, opis CRM-u, właściwość, wartość właściwości

i związaną z nią niepewność, procedurę pomiarową dla operacyjnie zdefiniowanych wartości mierzonych, spójność pomiarową wartości certyfikowanych, imię i nazwisko oraz stanowisko osoby zatwierdzającej. Przyjęta została zasada, że dla zawartości poszczególnych pierwiastków ≥ 100 mg/kg – wartości właściwości podawane są w %, natomiast dla zawartości < 100 mg/kg - wartości właściwości podane są w mg/kg. Certyfikaty zostały zatwierdzone przez Dyrektora Instytutu. Plik, ze skanem certyfikatu, przechowywany jest przez Koordynatora RMP (funkcja w ramach systemu jakości ISO 17034), a jego wydrukowana wersja dołączana jest do każdego CRM-u przekazywanego do użytkownika. Zmiany w certyfikacie będą odnotowywane w nowej wersji certyfikatu. Certyfikaty dla opracowanych CRM-ów stanowią załącznik 4.

Etykieta wykonana została z trwałego materiału, umożliwiającego jej czytelność i nienaruszenie w określonych warunkach przechowywania i użytkowania, w okresie trwałości CRM, tj. w okresie, w którym CRM będzie użytkowany. Etykieta zawiera informacje niezbędne do jednoznacznej identyfikacji CRM-u (nazwę, symbol, nr egzemplarza).

Działania techniczne i systemowe w zakresie wytwarzania i opracowywanie nowych CRM-ów zostały zakończone auditem Polskiego Centrum Akredytacji, który odbył się w marcu 2024 r. Ocenie podlegała zarówno część systemowa jak i techniczna. W ocenie brało udział trzech auditorów: Grzegorz Bożyk – auditor wiodący, Jadwiga Krzywicka – auditor techniczny oraz Wojciech Hyk – ekspert statystyk. Sprawdzone zostały zapisy oraz dokumentacja, sporządzone w trakcie opracowywania nowych CRM-ów, przeprowadzona ocena statystyczna wyników, a także opracowane metody analityczne, pod kątem ich zgodności z wymaganiami normy ISO 17025 [2]. Audit zakończył się sukcesem, a nowe CRM-y zostały włączone do zakresu akredytacji Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN o numerze certyfikatu RM 006.

2. Nowe rozwiązania analityczne w charakteryzowaniu materiałów krzemowych

2.1. Wytwarzanie materiałów kalibracyjnych dla techniki XRF

Materiały odniesienia, często stosowane jako materiały kalibracyjne, definiowane są jako materiały dostatecznie jednorodne i stabilne, w zakresie jednej lub wielu określonych właściwości, które przyjęto jako odpowiednie do ich zamierzonego wykorzystania w procesie pomiarowym. Matryca materiałów kalibracyjnych musi odpowiadać składem próbkom rzeczywistym. W pracy sprawdzono możliwość wytworzenia litych materiałów kalibracyjnych dla krzemu do wykorzystania w technice XRF. Odlewy wykonano w piecu indukcyjnym do przetapiania próbek o masach < 100 g z możliwością odlewania odśrodkowego SuperCast13 (Ultraflex). Zdecydowano, że wytop będzie zawierał następujące składniki: Fe, Al, Ti, Mn, Cu o zawartościach przedstawionych w tabeli 65.

Tabela 65. Zaplanowany skład chemiczny wytopu I [%] oraz zastosowane odważki w przeliczeniu na 5 g docelowego materiału (resztę stanowi krzem)

Pierwiastek	Zawartość [%]	Odważka [g]
Fe	1,0	0,05
Al	0,3	0,015
Ti	0,03	0,0015
Mn	0,03	0,0015
Cu	0,03	0,0015

Zastosowano następujące warunki odlewania:

- 4 cykle wymiany atmosfery w komorze pieca z powietrza na argon;
- T = 1450°C;
- Współczynnik emisyjności dla pirometru wbudowanego w piec (kalibrowany na emisyjność temperatury topnienia krzemu) 23%;
- Częstotliwość obrotów w odlewie odśrodkowym: 500 obr./min;
- Moc: 100% (4 kW).

Do tygla grafitowego odważano odpowiednie ilości poszczególnych pierwiastków, na końcu dodając 5 g krzemu klasy solar grade 99.99% (pozyskany od firmy ELKEM). Tygiel umieszczano w piecu stosując warunki jak wyżej. Materiał odlewano do formy grafitowej do postaci walca (rys. 9). Odlany materiał był kruchy, dlatego też powierzchnia pomiarowa nie mogła być frezowana. Dla odlanego materiału wykonano analizę półilościową techniką XRF. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 67.

Analiza półilościowa polega na wykonaniu skanu widma o ustalonym w aplikacji zakresie, na podstawie którego interpretowane są sygnały charakterystyczne dla pierwiastków obecnych w próbce (analiza jakościowa) i wyznaczane jest ich natężenie promieniowania (analiza ilościowa). Pomiar wykonano na fluorescencyjnym spektrometrze rentgenowskim z dyspersją długości fali (WDXRF) ZSX Primus firmy Rigaku. Spektrometr wyposażony jest w lampę o mocy 4kW, z anodą rodową, zestaw filtrów oraz kryształów pozwalających na analizę pierwiastków w zakresie od boru do uranu. Pod wpływem promieniowania lampy atomy w próbce emitują swoje własne, charakterystyczne promieniowanie fluorescencyjne, które po przejściu przez układ optyki trafia do detektora. Pomiar próbek wykonywane są przy pomocy tzw. „metody bezwzorcowej” - półilościowej (semiquantitative - SQX). Na tym etapie badań dokładność wyników, uzyskanych taką metodą, była wystarczająca do oceny poprawności odlewu. Parametry pomiaru przedstawiono w tabeli poniżej. Filtr berylowy jest stosowany rutynowo w wspomnianej aplikacji, a jego celem jest ochrona lampy i detektora w przypadku pomiaru niezidentyfikowanych próbek.

Tabela 66. Parametry pomiarowe w metodzie SQX

Parametr	Wartość									
	Ti-U	Sb, Sn	Cd, Ag	Ca, K	Cl, S, P	Si, Al	Mg, Na	F	O	C
Kryształ	LiF1	LiF1	LiF1	LiF1	Ge	PET	RX25	RX25	RX35	RX61
Filtr	Be	Zr	Zr	Be	Be	Be	Be	Be	Be	Be
*Licznik	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC
Parametry lampy [kV/mA]	50-50	50-60	50-50	40-75	30-80	30-80	30-80	30-80	30-80	30-80

*SC – licznik scyntylicyjny



Rys. 9 Odlany materiał

Tabela 67. Wyniki analizy półilościowej [%], wytop I

Pierwiastek	Zawartość [%]
Al	0,15
Si	99,65
Fe	0,20
Ti	nie stwierdzono
Mn	nie stwierdzono
Cu	nie stwierdzono

Uzyskane wyniki nie były zadowalające, ponieważ tylko glin i żelazo zostały wtopione, podczas gdy zawartość pozostałych pierwiastków była poniżej granic oznaczalności metody. Pierwiastki te prawdopodobnie w znaczącym stopniu uległy reakcji z grafitem, stanowiącym materiał tygła, tworząc w nim węgliki.

Zakładając możliwości strat, w kolejnej próbie zwiększono zawartości wprowadzanych pierwiastków (tabela 68):

Tabela 68. Zaplanowany skład chemiczny wytopu II [%] oraz zastosowane odważki w przeliczeniu na 5 g docelowego materiału (resztę stanowił krzem)

Pierwiastek	Zawartość [%]	Odważka [g]
Fe	1,0	0,05
Al	0,5	0,025
Ti	0,5	0,025
Cr	0,5	0,025
Ni	0,5	0,025
V	0,5	0,025
Mn	0,5	0,025
Cu	0,5	0,025

Zastosowano takie same warunki odlewania, wyniki analizy półilościowej przedstawiono w tabeli 69.

Tabela 69. Wyniki analizy półilościowej [%], wytop II

Pierwiastek	Zawartość [%]
Si	99,15
Cu	0,28
Ni	0,21
Fe	0,12
Al	0,095
Mn	0,042
Ti	0,032
Cr	0,029
V	0,027

Uzyskane wyniki również nie były zadowalające, ponieważ zawartości wtopionych pierwiastków były znacznie niższe, niż zaplanowane. Pomimo zastosowania warunków odlewu zapewniających bardzo szybkie stopienie materiału i odlanie, które w innych przypadkach pozwalało na zachowanie składu pierwiastkowego (nawet w przypadku przetapiania stopów, których składniki mocno różnią się temperaturami topnienia), znacząca większość wprowadzonych metali nie pozostała w stopie.

Przed przystąpieniem do kolejnego wytopu, sporządzono zaprawę czteroskładnikową SiFeCuNi, w stosunku masowym 1:1:1:1, w ilości 30 g. do tygla grafitowego odważono 7,5 g każdego ze składników zaprawy. Zastosowanie takiej zaprawy miało na celu skrócenie procesu stapiania. Przeprowadzono analizę półilościową XRF uzyskanego wytopu – wyniki zamieszczono w tabeli 70.

Tabela 70. Wyniki analizy półilościowej [%], zaprawa SiFeCuNi

Pierwiastek	Zawartość [%]
Si	21,49
Fe	29,94
Ni	23,78
Cu	24,79

Uzyskany skład był zadowalający, dlatego też w kolejnym wytopie wykorzystano uzyskaną zaprawę.

W tabeli 71 przedstawiono odważki dla wytopu III.

Tabela 71. Zastosowane odważki w przeliczeniu na 5 g

Pierwiastek	Zawartość [%]	Odważka [g]
SiFeCuNi	0,25:0,25:0,25:0,25	1,25
Al	0,5	0,025
Ti	0,5	0,025
Cr	0,5	0,025
V	0,5	0,025
Mn	0,5	0,025

Warunki odlewania pozostały bez zmian. W tabeli 72 przedstawiono wyniki analizy półilościowej.

Tabela 72. Wyniki analizy ilościowej [%], wytop III

Pierwiastek	Zawartość [%]
Si	97,7
Cu	0,83
Ni	0,68
Fe	0,49
Mn	0,13
Cr	0,060
Al	0,057
Ti	0,031

W kolejnych próbach nie udało się uzyskać zadowalającego materiału o zaplanowanym składzie. Biorąc pod uwagę w/w wyniki, koszty odlewów (tygle, piec) i małe prawdopodobieństwo odlania odpowiednich materiałów, nie podjęto kolejnych prób wytworzenia serii materiałów kalibracyjnych tą metodą, uznając ją za nieodpowiednią do tego celu.

W sierpniu 2024 r. ukazał się artykuł *Crucibles and coatings for silicon melting and crystallization: An in-depth review of key considerations* [57], który opisuje różne zagadnienia w aspekcie przetapiania czystego krzemu takie jak: rodzaje stosowanych tygli czy też analiza stosowanych powłok (ich rola, stabilność oraz zdolność zwilżania). Ponadto w artykule omówiono termodynamikę układu Si-C-N-O w kontekście przetapiania krzemu w wysokich temperaturach. Jednym z rodzajów tygli jaki został omówiony są tygle grafitowe (stosowane w niniejszej pracy). Wg autorów artykułu mają one potencjał do wielokrotnego użytku ze względu na wysoką odporność na szok termiczny, a w literaturze nie odnotowano żadnych przypadków ich degradacji. Główną wadą stosowania tego rodzaju tygli w topieniu krzemu jest interakcja między węglem a krzemem, która prowadzi do propagacji pęknięć, a tym samym ogranicza możliwość ponownego ich użycia. Innym pojawiającym się problemem jest rozpuszczanie się węgla w stopie, co też ma wpływ na jakość produktu końcowego. Dodatkowo niektóre z wtapianych pierwiastków, jak Fe, Ni, Cr, Ti, mogą w wysokich temperaturach także reagować z grafitem tworząc węgliki. Dlatego krzemu fotowoltaicznego nie można topić w zwykłych tyglach grafitowych bez żadnej bariery ochronnej. Pozytywnym zjawiskiem jest fakt, iż tygle grafitowe podczas topienia pokrywają się powłoką SiC i tym samym po kilku przetopach wykazują charakterystykę porównywalną do standardowych tygli krzemionkowych. Co ważne, nie zaobserwowano żadnego zanieczyszczenia krzemu z tygla grafitowego SiC, co zapewnia czystość uzyskanego materiału krzemowego. Tak więc pozwala to na stwierdzenie, że powłoka jest praktycznym rozwiązaniem pozwalającym uniknąć wszelkich niepożądanych interakcji między stopem a tygłem [57]. Artykuł ten w pewnym zakresie tłumaczy serię niepowodzeń w wytworzeniu materiału o pożądanym składzie i podsuwa kolejne możliwe rozwiązania.

Na podstawie informacji zaczerpniętych z artykułu, prace dotyczące prób wytworzenia serii materiałów kalibracyjnych będą przedmiotem dalszych badań prowadzonych w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN.

2.2. Preparatyka próbek materiałów krzemowych z wzorcem wewnętrznym

2.2.1. Wzorzec wewnętrzny w technice XRF

Materiały będące przedmiotem badań w niniejszej pracy mają postać proszków o różnym uziarnieniu. Podstawowym sposobem preparatyki tego typu próbek do pomiaru techniką XRF jest ręczne upakowanie proszku w pojemniku z dnem z cienkiej folii (rys. 10) lub sprasowanie proszku w pastylkę (rys. 10a). Ze względu na możliwość pęknięcia folii polimerowej, m.in. na skutek zagrzania się materiału próbki, pierwszy sposób stosuje się częściej w spektrometrach wyposażonych w słabsze lampy (najczęściej w technice EDXRF), podczas gdy praktyką w przypadku spektrometrów z silnymi, kilku kilowatowymi lampami, jest stosowanie pastylek prasowanych.



Rys. 10 Próbkę upakowaną w pojemniku pomiarowym



Rys. 10a Próbkę sprasowaną do postaci pastylki pomiarowej

W próbkach proszkowych szczególną uwagę należy zwrócić na korelację różnych wartości głębokości informacji (Information Depth, I_D), dla różnych linii analitycznych [9]. Oznacza to, iż wykorzystując daną linię analityczną, mierzymy fluorescencję rentgenowską z określonej grubości próbki. Biorąc pod uwagę fakt, iż wartości głębokości informacji w tego typu matrycach będą mieścić się w przedziale od kilku do stu kilkudziesięciu mikrometrów, w celu uzyskania dobrej reprezentatywności próbki najlepiej, jeżeli rozmiar ziaren jest podwielokrotnością wartości I_D . Z tego względu należy dobrze dobrać czas mielenia - z jednej strony gwarantujący reprezentatywność analizowanej objętości próbki, z drugiej akceptowalny dla odbiorcy wyniku. Występujący w materiałach proszkowych efekt uziarnienia może być spowodowany przez różne czynniki takie jak na przykład:

- różne uziarnienie wyjściowych próbek analitycznych i materiałów odniesienia,
- obecność minerałów o różnych twardościach,
- różne stężenia twardych minerałów,
- zużycie oraz zła praca młynków.

Rozwiązaniem umożliwiającym kontrolę zużycia oprzyrządowania do mielenia jest zastosowanie wzorca wewnętrznego (ang. Internal Standard, IS). W Instytucie od wielu lat stosowany jest do tego celu drobnokrystaliczny węgiel strontu. Wypełnia on przestrzenie pomiędzy ziarnami lub wiórami. Stront podczas analizy XRF charakteryzują m.in. dwa sygnały - krótkofalowa linia analityczna $SrK\alpha$ i długofalowa linia $SrL\alpha$. Pierwsza z nich charakteryzuje się względnie dużą wartością I_D , przez co nie zależy silnie od uziarnienia próbki. Natomiast drugi z sygnałów mierzony jest z bardzo małej grubości próbki, przez co obserwowany jest duży wpływ uziarnienia na jego natężenie promieniowania. Zmiana stosunku natężenia jednej linii do drugiej w odniesieniu do stosunku obserwowanego w czasie 0 może świadczyć o zmianach w procesie mielenia - zużyciu aparatury mielącej. Jest to doskonała metoda

kontroli zużycia młynków, którą można stosować podczas analizy każdej próbki. Równocześnie zastosowanie natężenia wspomnianych sygnałów podczas opracowywania kalibracji, pozwala na korekcję efektów matrycowych i efektów uziarnienia [9].

Wzorzec wewnętrzny może być dodawany do próbek w różnej postaci:

- w postaci roztworu - dodawany roztwór powinien być niereaktywny, najlepiej alkoholowy;
- w postaci odważek niereaktywnych, niehigroskopijnych związków chemicznych (może być dodany zamiast lepiszcza);
- w postaci gotowych pastylek lepiszcza i IS (INNOCEL90; tabletki lepiszcza z wzorcem wewnętrznym o masie 0,29 g zawierają 90% celulozy mikrokrystalicznej, 10% węgla strontu oraz 0,2% środka poślizgowego – stearynianu magnezu i środka przeciwzbrylającego, hydrofilowej, koloidalnej krzemionki (aerosil) 0,1%. - opracowano w projekcie REMCU INNOTECH II) [9].

Zastosowanie wzorca wewnętrznego do korekcji efektów uziarnienia oraz innych efektów matrycowych, a także korekcji niedoskonałości preparatyki jest stosowane w analizie różnych materiałów techniką XRF. W artykule *Sources of Error in Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Error Correction Using the Internal Standard Method* opisano zastosowanie IS w technice TXRF. Autorzy określili błędy w wynikach analizy roztworów próbek włosów, spowodowane wzajemnym oddziaływaniem pierwiastków i nierównomiernością rozkładu materiału w emiterze. Można było je skutecznie skorygować za pomocą metody wzorca wewnętrznego, pod warunkiem, że różnica między długościami fal porównywanych sygnałów jest niewielka [58]. Z kolei w *artykule Research on grain size effect in XRF analysis of pelletized samples* opisano zastosowanie wzorca wewnętrznego dla próbek rud miedzi, koncentratów i żużla miedziowego przygotowanych w formie pastylek. W przypadku techniki XRF dodanie wzorca wewnętrznego do zmielonych próbek pozwoliło na korektę wpływu wielkości ziarna, a także eliminację wpływu wielkości cząstek dla próbek proszkowych i w rezultacie uzyskanie dokładniejszych krzywych kalibracyjnych niż w przypadku próbek zmielonych i pastylkowanych bez dodatku wzorca. Dla pierwiastków, które są naprawdę wrażliwe na wpływ wielkości cząstek, (mają sygnały charakterystyczne o niskiej energii) zaobserwowano zmniejszenie wartości RMS. Jako wzorzec wewnątrz stosowano SrCO_3 oraz BaCO_3 [59].

2.2.2. Zastosowanie wzorca wewnętrznego w preparatyce próbek krzemowych

W ramach prowadzonych badań sprawdzono wpływ dodatku wzorca wewnętrznego na poprawność wyników uzyskiwanych dla opracowywanych materiałów krzemowych. Porównano RMS krzywych kalibracyjnych, po zastosowaniu możliwych korekt efektów matrycowych, uzyskanych na podstawie pastylek bez dodatku oraz z dodatkiem wzorca wewnętrznego. Badania przeprowadzono dla pyłu krzemionkowego oraz stopu FSM. Jako wzorzec wewnętrzny zastosowano drobnokrystaliczny węgiel strontu. Ogólny schemat preparatyki próbek krzemowych przedstawiono na rysunku 11 i 11 a.



4 g próbki + 1 g Licowax (lepiszcze)

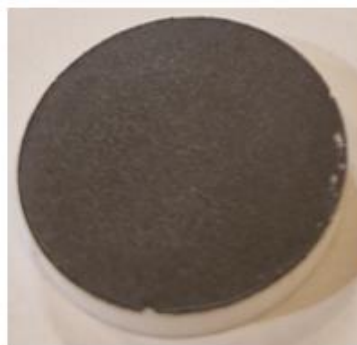


Próbka sprasowana w osłonce z kwasu borowego do postaci pastylki

Rys. 11 Preparatyka próbki bez dodatku IS



4 g próbki + 1 g Licowax (lepiszcze) + 0,2 g wzorca wewnętrznego SrCO_3



Próbka sprasowana z dodatkiem IS w osłonce z kwasu borowego do postaci pastylki

Rys. 11a Preparatyka próbki z dodatkiem IS

Badania rozpoczęto od ustalenia ilości dodawanego węgla strontu jako wzorca wewnętrznego. Ostatecznie zastosowano 0,2 g wzorca wewnętrznego na 4 g próbki i 1 g lepiszcza. Preparatyka próbek dla wszystkich trzech typów materiałów krzemowych była następująca:

4 g próbki odważano z dokładnością do 0,0001g bezpośrednio na szkiełko zegarkowe. Następnie obok próbki odważano 1 g Licowax (lepiszcza) oraz 0,2 g węgla strontu (IS). Próbkę wraz z lepiszczem i wzorcem wewnętrznym mielono 60 s w młynku wolframowym. Na prasie hydraulicznej przygotowywano osłonkę z kwasu borowego, następnie umieszczano w niej zmieloną próbkę i prasowano do postaci pastylki.

Metody analityczne opracowano na spektrometrze WDXRF.

Zastosowanie dodatku wzorca wewnętrznego w preparatyce próbek pyłu krzemionkowego

Tabela 73. Dobrane optymalne parametry pomiarowe w opracowanej metodzie techniką WDXRF

Parametr	Wartość												
	Si	Fe	Al	Ca	Na	K	Mg	P	S	Cl	Zn	Sr	Sr
Linia analityczna	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	K α	L α
Kryształ	PET	LiF2	PET	LiF1	RX25	LiF1	RX25	Ge	Ge	Ge	LiF1	LiF1	PET
Filtr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Zr	-
*Licznik	PC	SC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	SC	SC	PC
Parametry lampy [kV/mA]	30/133	60/66	30/133	50/80	50/80	50/80	30/133	30/133	50/80	30/133	60/66	50/60	30/133
Czas [s]	20												

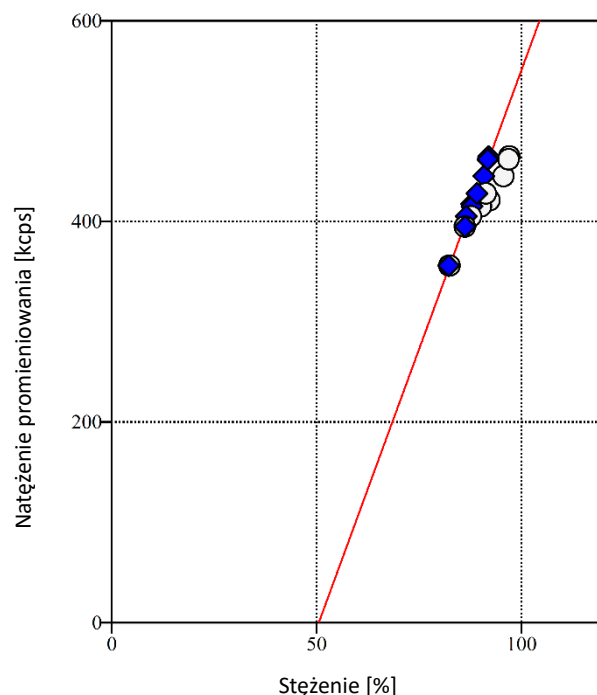
*PC – licznik proporcjonalno-przeptywowy; SC – licznik scyntylicyjny

Kalibrację spektrometru przeprowadzono w oparciu o materiały pochodzące z porównań międzylaboratoryjnych organizowanych przez firmę ELKEM. W tabeli 74 przedstawiono skład chemiczny wzorców kalibracyjnych.

Tabela 74. Skład chemiczny wzorców kalibracyjnych [%]

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	ZnO
W1_IS_SF	95,61	0,055	0,208	0,426	0,129	0,652	0,235	0,0863	-	0,0409
W2_IS_SF	90,58	2,324	0,459	0,969	0,461	1,308	0,793	0,0290	0,471	0,0370
W3_IS_SF	97,01	0,056	0,213	0,302	0,193	0,245	0,15	0,0403	0,177	0,005
W4_IS_SF	92,2	0,944	0,499	0,473	0,288	1,57	1,02	0,0301	0,669	0,0099
W5_IS_SF	82,43	5,474	0,745	1,597	1,749	2,283	2,183	0,0370	2,677	0,175
W6_IS_SF	96,84	0,058	0,182	0,278	0,195	0,301	0,219	0,0356	0,210	0,003
W7_IS_SF	90,14	3,404	0,436	0,725	0,449	1,372	0,792	0,0474	0,443	0,024
W8_IS_SF	87,7	3,113	0,812	1,333	0,650	1,573	0,995	0,0661	1,71	0,064
W9_IS_SF	91,3	2,317	0,663	0,398	0,448	0,925	0,629	0,0276	0,722	0,0162
W10_IS_SF	86,18	5,37	0,751	0,349	0,753	1,74	1,402	0,0539	0,977	0,0514

Uzyskano poprawne krzywe kalibracyjne. Przykładowy wykres dla SiO₂ pokazano na rysunku poniżej.



Rys. 12 Wykres kalibracyjny dla SiO₂ (pastylki z wzorcem wewnętrznym; punkty niebieskie - punkty przyjęte do kalibracji, po ewentualnym zastosowaniu korekcji; punkty białe - współrzędne dla wzorców przed zastosowaniem korekcji)

W tabeli 75 przedstawiono współczynniki (C i D) uzyskanych krzywych kalibracyjnych oraz zastosowane korekty.

Tabela 75. Współczynniki C i D oraz zastosowane korekty krzywych kalibracyjnych $Conc. = C(I) + D$

	Pastylki		Pastylki z IS	
	C	D	C	D
Fe ₂ O ₃	0,073	-0,060	0,33	-0,060
	-		Korekta alfa SrLa, alfa Al	
Al ₂ O ₃	0,070	-0,026	0,077	0,22
	Korekta alfa Fe		Korekta alfa SrLa/Kα	
CaO	0,034	-0,0060	0,041	-0,0043
	-		Korekta alfa SrKα	
P ₂ O ₅	0,083	0,0046	0,088	0,0014
	Korekta alfa Ca		-	
Zn	0,0034	-	0,0040	0,011
	Korekta alfa Fe		Korekta alfa SrLa/Kα	
SiO ₂	0,097	49,4	0,089	50,5
	Korekta alfa Fe		Korekta alfa SrLa/Kα, alfa Fe, alfa Al	
K ₂ O	0,028	-0,0099	0,029	-0,0038
	Korekta alfa Fe		-	
MgO	0,20	-	0,19	0,42
	-		Korekta alfa SrLa/Kα	
Na ₂ O	0,62	-0,022	0,65	0,073
	-		Korekta alfa SrLa/Kα	
SO ₃	0,13	-	0,13	0,17
	Korekta alfa Fe		Korekta alfa Sr La/Kα	

W tabeli 76 przedstawiono zestawienie RMS dla krzywych kalibracyjnych uzyskanych dla pastylek bez dodatku oraz z dodatkiem wzorca wewnętrznego.

Tabela 76. RMS krzywych kalibracyjnych dla pastylek bez oraz z dodatkiem IS [%]

	Pastyłki	Pastyłki z IS
	RMS, [%]	
Fe ₂ O ₃	0,10	0,067
Al ₂ O ₃	0,016	0,0064
CaO	0,011	0,0088
MgO	0,034	0,017
P ₂ O ₅	0,0032	0,0017
Zn	0,0040	0,0030
SiO ₂	0,42	0,29
K ₂ O	0,0068	0,0071
Na ₂ O	0,025	0,020
SO ₃	0,027	0,024

Analizując informacje zamieszczone w powyższych tabelach można zauważyć, że dodatek wzorca wewnętrznego spowodował poprawę (zmniejszenie) wartości RMS krzywych, a tym samym zwiększył dokładność wyników uzyskiwanych za ich pomocą. Prawdopodobnie odbywa się to według różnych mechanizmów. Dla pierwiastków Al, Zn, Si, Mg, Na i S zastosowano korektę funkcją stosunku intensywności SrLα/SrKα, której zadaniem jest skorygowanie występującego efektu uziarnienia (wg. mechanizmu opisanego w literaturze [9]). W przypadku Fe, za pomocą korekcji alfa linii SrLα, również w pewnym stopniu skorygowano efekty pochodzące od różnic w uziarnieniu. Jest to długofalowa linia strontu, której głębokość informacji jest niewielka i tym samym zależy od uziarnienia próbki. Dla pozostałych pierwiastków, dla których nie zastosowano korekty wzorcem wewnętrznym, zauważono również pozytywne zmiany wartości RMS. Najprawdopodobniej jest to efekt wynikający z ogólnego rozcieńczenia matrycy wzorcem wewnętrznym – węglanem strontu. Takie rozrzedzenie atomów w próbce może zmniejszać i zmieniać wzajemne wpływy matrycowe poszczególnych pierwiastków. Jest to także odzwierciedlone w fakcie, iż korekcje zastosowane w przypadku pastylek bez IS nie odpowiadają korektom zastosowanym w przypadku pastylek z IS, a opracowując poszczególne aplikacje należało osobno rozważyć zastosowanie poszczególnych korekt od składników matrycy. W obydwu przypadkach wykonano to empirycznie, z dużą starannością, dążąc do osiągnięcia możliwie niskich wartości RMS z zastosowaniem uzasadnionych korekt, których efekt nie powodował powstawania nadmiernie korygowanych krzywych.

Opracowana metoda została poddana procesowi walidacyjnemu. Walidację metody analitycznej przeprowadzono za pomocą CRM-u NIST 2696 oraz materiału odniesienia o symbolu MS21D (pozyskany w ramach udziału w porównaniach międzylaboratoryjnych). CRM był przygotowywany w taki sam sposób jak próbki do badań. Przeprowadzono 5 serii pomiarów, wykonując 4 niezależne powtórzenia w każdej. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry walidacyjne metody takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność a także niepewność rozszerzoną metody.

Tabela 77. Parametry walidacyjne metody oznaczania pierwiastków w pyłe krzemionkowym w postaci pastylek z dodatkiem wzorca wewnętrznego

Lp.	Cechy metody		Otrzymane wartości i ich opis			Wymagania	
1.	Zakres roboczy		Fe ₂ O ₃	(0,055 – 5,474)%		-	
			Al ₂ O ₃	(0,182 – 0,812)%			
			P ₂ O ₅	(0,0276 – 0,0863)%			
			Na ₂ O	(0,129 – 1,749)%			
			SO ₃	(0,177 – 1,71)%			
			ZnO	(0,003 – 0,175)%			
			MgO	(0,182 – 0,745)%			
			CaO	(0,278 – 1,597)%			
			K ₂ O	(0,245 – 2,283)%			
			SiO ₂	(82,43 – 99,90)%			
			[%]				
2.	Precyzja	Powtarzalność		X _{CRM}	CV _r	CV _r < 15%	
			Fe ₂ O ₃	0,055	3,50		
			Al ₂ O ₃	0,208	0,67		
			P ₂ O ₅	0,0863	0,74		
			Na ₂ O	0,129	1,55		
			SO ₃	0,722	0,22		
			ZnO	0,051	0,72		
			MgO	0,235	0,99		
			CaO	0,426	0,15		
			K ₂ O	0,652	0,23		
	SiO ₂	95,61	0,05				
				X _{CRM}	CV _R	CV _R < 15%	
	Fe ₂ O ₃	0,055	3,44				
	Al ₂ O ₃	0,208	1,05				
	P ₂ O ₅	0,0863	0,91				
	Na ₂ O	0,129	2,10				
	SO ₃	0,722	0,32				
	ZnO	0,051	2,84				
	MgO	0,235	2,94				
	CaO	0,426	0,93				
K ₂ O	0,652	0,38					
SiO ₂	95,61	0,07					
3.	Poprawność (odzysk)			X _{CRM}	R	U _R	R = (80 – 120)% R = (95 – 105)% dla SiO ₂
			Fe ₂ O ₃	0,055	99,3	5,5	
			Al ₂ O ₃	0,208	97,6	4,9	
			P ₂ O ₅	0,0863	101,8	6,0	
			Na ₂ O	0,129	105,3	4,2	
			SO ₃	0,722	96,8	3,5	
			ZnO	0,051	93,4	6,1	
			MgO	0,235	95,6	7,6	
			CaO	0,426	102,3	4,3	
			K ₂ O	0,652	105,2	7,1	
SiO ₂	95,61	100,7	5,1				
4.	Niepewność rozszerzona			X _{CRM}	U		-
			Fe ₂ O ₃	0,055	0,009		

	Al ₂ O ₃	0,208	0,027
	P ₂ O ₅	0,0863	0,011
	Na ₂ O	0,129	0,015
	SO ₃	0,722	0,037
	ZnO	0,051	0,0054
	MgO	0,235	0,025
	CaO	0,426	0,015
	K ₂ O	0,652	0,030
	SiO ₂	95,61	0,30

W celu weryfikacji poprawności opracowanej metody uzyskane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi za pomocą innych technik analitycznych. Porównanie podsumowano w tabeli 78 dla materiału Si-SF-3.

Tabela 78. Wyniki dla materiału Si-SF-3, uzyskane przy użyciu różnych technik analitycznych [%]. Wyniki uzyskane przy użyciu opracowanej metody oznaczono kolorem szarym, pozostałe wyniki pochodzą z laboratoriów zewnętrznych lab. 1 – lab.6

	Si-SF-3									
	Si	Fe	Al	Ca	Na	K	Mg	P	S	Zn
	[%]									
Wartość certyfikowana	40,15	4,69	0,450	0,259	0,540	1,41	0,835	0,0223	0,372	0,0540
Metoda analityczna										
XRF, perły boranowe	40,57	4,57	0,425	0,262	0,526	1,44	0,784	0,0227	0,368	0,0538
XRF, pastylki	-	4,90	0,484	0,261	0,538	1,45	0,844	0,0222	0,379	0,0536
XRF, pastylki z wzorcem wewnętrznym	40,22	4,696	0,462	0,266	0,545	1,39	0,830	0,0225	0,377	0,0542
ICP-OES, Lab.1	-	4,78	0,432	0,265	0,526	1,40	0,813	0,0210	-	0,0518
ICP-OES, Lab. 2	-	4,80	0,438	0,268	0,537	1,37	0,833	0,0230	-	0,0586
ICP-OES, Lab.3	-		0,430	0,243	0,525	1,42	0,786	0,0210	0,369	0,0518
ICP-OES, Lab. 4	40,25	-	0,440	0,250	-	1,32	0,770	0,025	0,38	0,052
FAAS, Lab. 2	-	4,76	0,426	0,257	0,540	1,36	0,809	-	-	0,0566
XRF, perły boranowe, Lab. 3	40,78	4,40	0,466	0,262	0,514	1,44	-	0,0219	-	-
Volumetria, Lab. 5	38,94	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PGAA ¹ , Lab.6	39,00	4,80	-	0,240	0,590	-	0,900	-	0,360	-

¹ Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis PGAA

Uzyskane wyniki oceniono statystycznie, aby potwierdzić, że nie różnią się one w sposób statystycznie istotny od wartości certyfikowanej. W tym celu, dla każdego uzyskanego wyniku sprawdzono warunek:

$$|x_{CRM} - x_{mon}| \leq 2 \times \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$$

gdzie:

x_{CRM} – wartość mierzana certyfikowana (wartość, która została przyjęta po procesie charakteryzowania jako certyfikowana);

x_{mon} – wartość mierzana uzyskana w analizie;

u_{CRM} – niepewność rozszerzona wartości certyfikowanej

u_{mon} – niepewność standardowa metody analitycznej stosowanej w badaniu.

Tabela 79. Statystyczna ocena wyników uzyskanych dla materiału Si-SF-3 [%]

	[%]	u_{CRM} , [%]	$ X_{CRM}-X_{mon} $	$2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	Wynik różni się w sposób statystycznie istotny
Fe	4,69 (wartość certyfikowana)				
	4,696	0,08	0,0082	0,16	Nie
Al	0,450 (wartość certyfikowana)				
	0,462	0,010	0,012	0,028	Nie
Ca	0,259 (wartość certyfikowana)				
	0,266	0,0040	0,007	0,30	Nie
Mg	0,835 (wartość certyfikowana)				
	0,830	0,014	0,005	0,033	Nie
P	0,02227 (wartość certyfikowana)				
	0,0225	0,0004	0,0002	0,007	Nie
Zn	0,0540 (wartość certyfikowana)				
	0,0542	0,0009	0,0002	0,0072	Nie
Si	40,15 (wartość certyfikowana)				
	40,22	0,28	0,07	0,60	Nie
K	1,41 (wartość certyfikowana)				
	1,39	0,013	0,020	0,031	Nie
Na	0,540 (wartość certyfikowana)				
	0,545	0,008	0,005	0,022	Nie
S	0,3718 (wartość certyfikowana)				
	0,377		0,005	0,016	Nie

Wyniki uzyskane za pomocą opracowanej metody są zbieżne z wynikami uzyskanymi za pomocą innych technik analitycznych, a tym samym wyznaczonymi wartościami certyfikowanymi, co ostatecznie potwierdziło poprawność opracowanej metody.

Zastosowanie dodatku wzorca w preparatyce krzemu metalicznego

Z uwagi na fakt, iż materiały tego typu zawierają duże ilości krzemu i niskie zawartości analizowanych pierwiastków, których stężenia są bliskie granicy oznaczalności techniki XRF, techniką dedykowaną do analiz tego typu materiałów będzie metoda opracowana w ramach prowadzonych badań – ICP-OES, po przeprowadzeniu próbki do roztworu. Zastosowanie dodatku wzorca mogłoby wpłynąć pozytywnie zmieniając RMS krzywych kalibracyjnych w przypadku zanieczyszczeń o zawartościach poniżej 1% w sposób nieistotny. W związku z powyższym uznano za bezcelowe przeprowadzenie badań dodatku wzorca dla tego typu materiału.

Zastosowanie dodatku wzorca wewnętrznego w preparatyce stopu FSM

Tabela 80. Dobrane optymalne parametry pomiarowe w opracowanej metodzie techniką WDXRF

Parametr	Wartość											
	Fe	Si	Mg	Ca	Mn	Ce	La	Al	Ti	Cr	Sr	Sr
Linia analityczna	K α	K α	K α	K α	K α	L α	L α	K α	K α	K α	K α	L α
Kryształ	LiF 200	PE 002	PX1	LiF 200	LiF 200	LiF 200	LiF 200	PE 002	LiF 200	LiF 200	LiF 200	PE 002
Filtr	Al (750 μ m)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
*Licznik	SC	PC	PC	PC	SC	SC	SC	PC	SC	PC	SC	PC
Parametry lampy [kV/mA]	60/66	25/160	25/160	30/133	60/66	50/80	50/80	25/160	40/100	50/80	60/66	25/160

*PC – licznik proporcjonalno-przepływowo; SC – licznik scyntylicyjny

Kalibrację spektrometru przeprowadzono w oparciu o materiały pochodzące z porównań międzylaboratoryjnych organizowanych przez firmę ELKEM oraz ich mieszanin. W tabeli 81 przedstawiono skład chemiczny wzorców kalibracyjnych.

Tabela 81. Skład chemiczny wzorców kalibracyjnych [%]

[%]	Fe	Al	Ca	Ce	Cr	La	Mg	Mn	Ti	Si
W1_IS_FSM	40,53	0,64	2,26	2,90	0,14	1,65	5,67	0,34	0,061	43,71
W2_IS_FSM	45,18	0,37	0,95	0,021	0,20	0,45	5,81	0,34	0,061	45,63
W3_IS_FSM	47,12	0,93	0,52	0,27	-	0,13	3,42	0,25	0,092	46,56
W4_IS_FSM	45,04	0,73	1,01	0,052	0,067	0,63	5,75	0,28	0,10	45,38
W5_IS_FSM	38,2	0,65	1,00	0,64	0,050	0,30	9,20	0,27	0,10	45,40
W6_IS_FSM	45,22	0,65	1,15	0,67	0,19	0,34	5,60	0,366	0,062	44,24
W7_IS_FSM	41,70	0,55	0,90	0,59	0,17	0,32	9,66	0,373	0,065	45,21
W8_IS_FSM	42,58	0,57	0,96	0,61	0,17	0,33	8,55	0,371	0,064	44,97
W9_IS_FSM	44,34	0,62	1,08	0,65	0,18	0,33	6,64	0,368	0,063	44,48
W10_IS_FSM	41,12	0,59	1,58	1,74	0,15	0,98	7,59	0,355	0,063	44,46
W11_IS_FSM	42,57	0,49	2,40	0,039	0,062	0,021	7,27	0,44	0,028	47,71
W12_IS_FSM	48,24	0,51	0,39	0,20	0,21	0,11	3,50	0,53	0,061	45,58

Tak samo jak w przypadku pyłu krzemionkowego, również dla FSM uzyskano poprawne krzywe kalibracyjne.

W tabeli 82 przedstawiono współczynniki (C, D) uzyskanych krzywych kalibracyjnych oraz zastosowane korekty.

Tabela 82. Współczynniki C i D oraz zastosowane korekty krzywych kalibracyjnych $Conc. = C(I) + D$

	Pastylki		Pastylki z IS	
	C	D	C	D
Ca	0.051	0.130	0,12	0,038
	Korekta: alfa Fe		Korekta alfa Fe, alfa SrLa/Kα	
Mn	-0.029	0.044		
	Korekta: alpha Ce		Korekta alfa Ce	
Al	-0.121	0.120	0,19	0,043
	Korekta: alfa Fe, alfa Mg		Korekta alfa Si	
Ce	-0.0019	0.118	0,80	-0,0095
	Korekta: alfa Fe		Korekta alfa Fe, alfa Si, alfa SrLa	
Fe	25.7	0.105	0,14	30,0
	Korekta: alfa Ce, Alfa Mg		Korekta alfa Mg, alfa SrLa/Kα	
La	-0.0048	0.287	0,62	-0,0080
	-		Korekta alfa Si, alfa SrLa/Kα	
Mg	0.360	0.104	0,11	0,15
	Korekta: alfa Fe		Korekta alfa Fe	
Si	29.9	0.112	0,19	27,2
	Korekta: alfa Fe, alfa La		Korekta alfa Fe, alfa La, alfa SrLa/Kα	
Ti	-0.019	0.124	0,17	-0,041
	-		-	
Cr	-0.052	0.057	0,058	-0,088
	Korekta: Alfa Ce, alfa Fe		-	

W tabeli 83 przedstawiono zestawienie RMS dla krzywych kalibracyjnych uzyskanych dla pastylek bez dodatku oraz z dodatkiem wzorca wewnętrznego.

Tabela 83. RMS krzywych kalibracyjnych dla pastylek bez oraz z dodatkiem IS

	Pastylki	Pastylki z IS
	RMS [%]	
Ca	0,0347	0,0283
Mn	0,0066	0,0065
Al	0,0132	0,0125
Ce	0,0412	0,0140
Fe	0,234	0,151
La	0,022	0,014
Mg	0,13	0,08
Si	0,312	0,279
Ti	0,0038	0,0055
Cr	0,040	0,033

Analizując informacje zamieszczone w powyższych tabelach można zauważyć podobny mechanizm, jak w przypadku badań przeprowadzonych dla pyłu krzemionkowego, gdzie dodatek wzorca wewnętrznego

spowodował poprawę (zmniejszenie) wartości RMS. Dla pierwiastków Ca, Fe, La i Si zastosowano korektę funkcją stosunku intensywności $SrL\alpha/SrK\alpha$, której zadaniem jest skorygowanie występującego efektu uziarnienia. W przypadku Ce efekt uziarnienia został skorygowany za pomocą korekcji alfa linii $SrL\alpha$. Jest to długofalowa linia strontu, której głębokość informacji jest niewielka i tym samym zależy od uziarnienia próbki. Dla Al, Mg i Cr dla których nie zastosowano korekty wzorcem wewnętrznym, zauważono również pozytywne zmiany wartości RMS. Najprawdopodobniej źródłem tych zmian jest wspomniany w przypadku próbek pyłu krzemionkowego efekt rozcieńczenia matrycy wzorcem wewnętrznym. W obydwu przypadkach korekcje dobrano z dużą starannością, dążąc do osiągnięcia możliwie niskich wartości RMS z zastosowaniem uzasadnionych korekt, których efekt nie powodował powstawania nadmiernie korygowanych krzywych.

Opracowana metoda została poddana procesowi walidacyjnemu. Walidację metody analitycznej przeprowadzono na CRM-ie FSM 347 (NIST). CRM był przygotowywany w taki sam sposób jak próbki do badań. Przeprowadzono 5 serii pomiarów, wykonując 4 niezależne powtórzenia w każdej. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry walidacyjne metody takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność a także niepewność rozszerzoną metody.

Tabela 84. Parametry walidacyjne metody oznaczania pierwiastków w stopie FSM w postaci pastylek z dodatkiem wzorca wewnętrznego

Lp.	Cechy metody		Otrzymane wartości i ich opis			Wymagania
1.	Zakres roboczy		Fe	(38,2 – 48,24)%		-
			Ca	(0,39 – 2,26)%		
			Al	(0,37 – 0,73)%		
			Si	(42,05 – 47,71)%		
			Mn	(0,25 – 0,53)%		
			Ce	(0,021 – 2,90)%		
			La	(0,021 – 1,65)%		
			Mg	(3,42 – 9,66)%		
			Cr	(0,050 – 0,21)%		
			Ti	(0,028 – 0,10)%		
			[%]			
2.	Precyzja	Powtarzalność		X_{CRM}	CV_r	$CV_r < 15\%$
			Fe	43,71	0,79	
			Ca	0,81	1,06	
			Al	0,45	2,34	
			Si	47,6	0,19	
			Mn	0,53	1,23	
			Ce	0,45	3,42	
			La	0,26	3,51	
			Mg	4,49	1,12	
			Cr	0,14	2,95	
	Ti	0,036	0,85			
				X_{CRM}	CV_R	$CV_R < 15\%$
		Fe	43,71	0,74		
		Ca	0,81	0,97		
	Al	0,45	2,34			
	Mn	0,53	1,54			

			Ce	0,45	3,61	
			La	0,26	3,54	
			Mg	4,49	1,24	
			Cr	0,14	2,94	
			Ti	0,036	1,24	
3.	Poprawność (odzysk)			x_{CRM}	R	U_R
			Fe	43,71	99,8	0,02
			Ca	0,81	99,8	5,2
			Al	0,45	99,8	4,6
			Si	47,6	99,7	3,1
			Mn	0,53	94,3	5,1
			Ce	0,45	99,7	7,7
			La	0,26	101,0	6,4
			Mg	4,49	103,4	5,5
			Cr	0,14	105,9	5,9
			Ti	0,036	97,8	4,8
						R = (80 – 120)% R = (95 – 105)% - dla Mg, Fe i Si
4.	Niepewność rozszerzona			x_{CRM}	U	
			Fe	43,71	0,68	
			Ca	0,81	0,034	
			Al	0,45	0,034	
			Si	47,6	0,17	
			Mn	0,53	0,08	
			Ce	0,45	0,07	
			La	0,26	0,03	
			Mg	4,49	0,15	
			Cr	0,14	0,03	
			Ti	0,036	0,002	
						-

W celu weryfikacji poprawności opracowanej metody uzyskane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi za pomocą innych technik analitycznych. Porównanie podsumowano w tabeli 85 dla materiału Si-FSM-4

Tabela 85. Wyniki dla materiału Si-FSM-4, uzyskane przy użyciu różnych technik analitycznych [%]. Wyniki uzyskane przy użyciu opracowanej metody oznaczono kolorem szarym, pozostałe wyniki pochodzą z laboratoriów zewnętrznych lab. 1 – lab.6

	Si-FSM-4									
	Si	Fe	Mg	Al	Ca	Ce	La	Ti	Cr	Mn
	[%]									
Wartość certyfikowana	44,94	44,13	5,65	0,649	2,008	0,401	0,226	0,0512	0,0442	0,375
Metoda analityczna										
XRF, technika cienkiej warstwy	-	44,48	5,72	0,655	1,996	-	-	-	-	0,380
XRF, perły boranowe	44,40	-	5,52	-	2,07	0,413	0,223	-	-	0,367
XRF, pastylki	45,11	44,16	5,57	0,630	2,053	0,408	0,222	0,0510	0,0430	0,363
XRF, pastylki z wzorcem wewnętrznym	44,85	44,10	5,62	0,633	1,995	0,397	0,220	0,0524	0,0428	0,360
ICP-OES, Lab.1	-	-	5,67	0,644	2,01	0,401	0,222	0,0491	0,0417	0,363
ICP-OES, Lab. 2	44,07	44,06	5,63	0,656	1,89	0,395	0,231	0,0489	0,0462	0,397
FAAS, Lab. 2			5,44	0,644	1,93				0,0450	0,398
ICP-OES, Lab. 3	-	44,63	5,81	-	2,04	-	-	0,0518	0,0426	0,352
ICP-OES, Lab. 4	-	43,240	5,31	0,620	-	-	-	0,0512	0,042	0,371
XRF, perły boranowe, Lab. 3	45,54	44,52	5,72	0,6667	2,094	0,389	0,227	-	0,048	0,370
Volumetria, Lab. 5	44,13	44,20	-	-	-	-	-	-	-	-
PGAA ¹ , Lab. 6	46,00	45,00	6,000	-	1,900	0,4000	0,2400	0,056	-	0,380
NAA ² , Lab. 6	-	-	-	-	-	0,4089	0,2291	-	0,0436	-

¹ Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis PGAA

² Neutron Activation Analysis NAA

Uzyskane wyniki oceniono statystycznie, aby potwierdzić, że wyniki uzyskiwane opracowaną metodą są poprawne i nie różnią się w sposób statystycznie istotny od wartości certyfikowanej. W tym celu, dla każdego uzyskanego wyniku sprawdzono warunek:

$$|x_{CRM} - x_{mon}| \leq 2 \times \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$$

gdzie:

x_{CRM} – wartość mierzana certyfikowana (wartość, która została przyjęta po procesie charakteryzowania jako certyfikowana);

x_{mon} – wartość mierzana uzyskana w analizie;

u_{CRM} – niepewność rozszerzona wartości certyfikowanej

u_{mon} – niepewność standardowa metody analitycznej stosowanej w badaniu.

Tabela 86. Statystyczna ocena wyników uzyskanych dla materiału Si-FSM-4 [%]

	[%]	u_{CRM} , [%]	$ X_{CRM} - X_{mon} $	$2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	Wynik różni się w sposób statystycznie istotny
Si	44,94 (wartość certyfikowana)				
	44,85	0,49	0,09	1,1	Nie
Fe	44,13 (wartość certyfikowana)				
	44,10	0,27	0,026	1,13	Nie
Ca	2,008 (wartość certyfikowana)				
	1,995	0,06	0,013	0,143	Nie
Al	0,649 (wartość certyfikowana)				
	0,633	0,020	0,016	0,099	Nie
Mg	5,65 (wartość certyfikowana)				
	5,62	0,11	0,03	0,30	Nie
Ce	0,401 (wartość certyfikowana)				
	0,397	0,013	0,004	0,07	Nie
La	0,226 (wartość certyfikowana)				
	0,220	0,008	0,006	0,043	Nie
Ti	0,0512 (wartość certyfikowana)				
	0,0524	0,0014	0,0012	0,0048	Nie
Cr	0,0442 (wartość certyfikowana)				
	0,0428	0,0012	0,001	0,030	Nie
Mn	0,375 (wartość certyfikowana)				
	0,360	0,008	0,015	0,10	Nie

Wyniki uzyskane za pomocą opracowanej metody są zbieżne z wynikami uzyskanymi za pomocą innych technik analitycznych a tym samym wyznaczonymi wartościami certyfikowanymi, co ostatecznie potwierdziło poprawność opracowanej metody.

2.3. Zastosowanie techniki cienkiej warstwy w analizie XRF materiałów krzemowych

2.3.1. Technika cienkiej warstwy – wstęp teoretyczny

W spektrometrii XRF można wyróżnić próbki grube, pośrednie oraz cienkie. Natężenie promieniowania fluorescencyjnego wzrasta wraz ze wzrostem grubości próbki do momentu aż osiągnie wartość stałą. Grubość próbki, przy której wartość natężenia promieniowania nie zmienia się nazywana jest grubością krytyczną (t_c – critical thickness) lub głębokością informacji (I_d – information depth). Powyżej tej grubości natężenie promieniowania zależy jedynie od składu matrycy. Próbki takie określa się próbkami grubymi. W przypadku próbek cienkich – natężenie promieniowania zależy jedynie od stężenia analitu w próbce, dlatego też w przypadku próbek cienkich eliminowane są efekty matrycowe.

Próbki cienkowarstwowe można uzyskać różnymi sposobami:

- nanoszenie próbek roztworowych na podłoże i odparowanie,
- ekstrakcję ciecz-ciecz, nanoszenie fazy organicznej na podłoże i odparowanie,
- współstrącanie lub adsorpcję śladowych ilości jonów metali i osadzanie nośnika/adsorbentu po adsorpcji na filtrze,
- stosowanie membran chelatujących lub jonowymiennych do adsorpcji śladowych ilości jonów metali z roztworów,
- osadzanie na filtrach pyłów zawieszonych w powietrzu lub próbek proszkowych rozproszonych w wodzie.

Technika próbek cienkowarstwowych daje wiele możliwości w analizach wykonywanych techniką XRF. Bezpośrednie naniesienie próbki roztworu na filtr celulozowy jest jedną z najszybszych metod przygotowywania próbek cienkowarstwowych. Pozwala ona na oznaczanie głównie pierwiastków o wyższych stężeniach, ale w wielu przypadkach możliwe jest również oznaczanie pierwiastków śladowych. Bardzo ważną zaletą analizy XRF próbek cienkowarstwowych jest zmniejszenie do minimum efektów absorpcyjno-wzbogacających, dzięki czemu można je pominąć, a krzywą kalibracyjną o szerokim zakresie można uzyskać w bardzo łatwy sposób [60]. Stosując tę technikę, można analizować wiele rodzajów różnych próbek, od technologicznych po próbki żywności lub roślin. Jako przykład w artykule *Multi-element analysis of environmental samples by X-ray fluorescence spectrometry using a simple thin-layer sample preparation technique* opisano taką prostą i szybką metodę do analizy wielopierwiastkowej (Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Cd i Pb) próbek środowiskowych, takich jak cząstki stałe spalin samochodowych i pył atmosferyczny [61]. Technikę tę stosowano również do przygotowania mikropróbek mono- i polikryształów oraz skał krzemianowych, a także w analizie minerałów krzemianowych. Oznaczano pierwiastki śladowe: V, Cr, Mn, Fe, Co stosując odważkę 50 mg, uzyskiwano granice wykrywalności 2-7 $\mu\text{g g}^{-1}$, a także oznaczano pierwiastki główne i domieszkowe (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Sb i Yb) w mono- i polikryształach spineli selenkowych stosując próbki o masie 0,5 mg; co opisano w artykułach: *Thin Sample in the XRF Analysis. A New Method of Preparing Microsamples, of Mono- and Polycrystals and of Silicate Rocks, Semimicro analysis of Silicate Minerals by Means of XRF Thin Layer Method. Determination of Selected Chromatic Elements – V, Cr, Mn, Fe, Co* oraz *XRF Analysis of Microsamples of Semiconductor Type Multielement Materials by the Thin Layer Method. Determination of Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Sb, Yb* [62, 63, 64]. W przytoczonych przykładach próbki stałe nanoszono bezpośrednio na filtr w postaci stałej i roztwarzano bezpośrednio na filtrze. Innym przykładem zastosowania tej techniki przygotowania próbek jest analiza głównych składników stopu CuNiMn, gdzie próbki trawiono w kwasie azotowym, a następnie mierzono techniką XRF w postaci cienkiej warstwy po odparowaniu, co opisano w artykule: *Analysis of alloy composition by X-ray fluorescence spectrometry using liquid and thin layer techniques with an internal standard* [8]. W artykule *Determination of tungsten in tantalum–tungsten alloy by X-ray fluorescence spectrometry using fusion, thin layer, and pressed powder pellet techniques* porównano trzy różne sposoby preparatyki próbek stopu tantalum i wolframu – próbki przygotowywane były w postaci pereł boranowych, prasowanych pastylek oraz roztworów nanoszonych na filtr celulozowy. Pomiar wykonywane były techniką WDXRF, stosując kalibrację spektrometru opartą o wzorce syntetyczne. Autorzy uznali, że dla tego typu materiałów przygotowanie w postaci próbek cienkowarstwowych jest najbardziej odpowiednią techniką. Wyniki uzyskane dla próbek cienkowarstwowych charakteryzowały się dobrą precyzją oraz wysoką dokładnością, metoda cienkowarstwowa charakteryzowała się stosunkowo krótkim czasem przygotowania próbki oraz

znacznie niższym kosztem preparatyki [65]. W artykule *The analysis of bronze alloys from the equestrian statue of Marco Aurelio by means of a thin sample XRF technique* opisano zastosowanie cienkiej warstwy w analizie składu chemicznego konnego posągu Marka Aureliusza wykonanego z brązu. Próbki pobierane były w bardzo małej ilości (200 mg) z różnych miejsc posągu, a następnie roztwarzane w mieszaninie kwasu chlorowodorowego i nadtlenu wodoru a następnie nanoszone (20 μ l roztworu) na filtr celulozowy o średnicy 14 mm (masa powierzchniowa próbki wynosiła 123 μ g cm⁻²). Kalibrację przeprowadzono na podstawie syntetycznych próbek wzorcowych. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że uzyskane wyniki są zgodne z typowymi składami starożytnych brązów [66]. Przykładem wykorzystania techniki próbek cienkowarstwowych w analizie próbek o matrycy organicznej są badania przedstawione w artykule *Determination of Key Chemical Elements by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis in Commercially Available Infant and Toddler Formulas consumed in UK*. Opracowano metodę fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF) do szybkiego określania stężeń kluczowych pierwiastków chemicznych (Br, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, P, S, Se i Zn) w produktach mlecznych. 50 μ l próbki mleka nanoszono na celulozowy filtr przyklejony do taśmy klejącej. Po 10 minutach w temperaturze 80°C otrzymywano suchą próbkę spełniającą kryterium cienkiej warstwy [67].

Zalety techniki próbek cienkowarstwowych [68, 69]:

- jednorodność: eliminacja efektów strukturalnych, eliminacja efektów uziarnienia,
- możliwość zastosowania kalibracji opartej na wielopierwiastkowych wzorcach syntetycznych,
- obniżenie tła poprzez słabsze rozpraszanie promieniowania ciągłego lampy rentgenowskiej (w stosunku do próbki „grubej”),
- szeroki zakres liniowości poprzez eliminację efektów absorpcji i wzmocnienia,
- zatężenie – wielokrotne naniesienie,
- łatwe przygotowanie próby ślepej.

Opracowując metodę preparatyki próbek w postaci cienkiej warstwy należy wziąć pod uwagę takie aspekty jak:

Podłoże, na które nanoszona jest próbka

Jest to element analizowany przez spektrometr, dlatego też należy je dobrać według indywidualnych potrzeb analitycznych. Dobrze dobrane podłoże powinno spełniać następujące kryteria:

- umożliwiać jednorodny rozkład próbki,
- nie zawierać pierwiastków znajdujących się w analizowanych próbkach,
- charakteryzować się niskim tłem,
- być trwałe i nie ulegać zmianie podczas pomiaru XRF.

Jako podłoże można zastosować filtry, folie, a także bibuły filtracyjne. W przypadku oznaczania śladowych zawartości pierwiastków najlepiej sprawdzą się takie podłoża jak np. folia Mylar, co zostało opisane w artykule *Improvements in energy dispersive X-ray fluorescence detection limits with thin specimens deposited on thin transparent adhesive tape supports*, gdzie porównano: bibułę filtracyjną z przezroczystą taśmą klejącą oraz folią Mylar. Dla tej drugiej uzyskano zdecydowanie niższe granice wykrywalności (np. dla Cr wyniosła ona 1050 pg) [70]. W artykule *Determination of trace elements in suspensions and filtrates of drinking and surface water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry* opisano metodę oznaczania Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Sr, Pb, Bi i Br w wodzie pitnej, gdzie próbki

filtrowane były przez sączki Milipore 0,12 μm , osad analizowany był na sączku w postaci cienkiej warstwy, natomiast próbki po odpowiednim zateżeniu nanoszone były na folię Mylar, filtry membranowe Anodisc oraz filtry Millipore. Najniższe granice wykrywalności uzyskano stosując folię Mylar, natomiast dla filtrów Milipore uzyskano lepsze wartości RSD [71]. W przypadku oznaczania wyższych zawartości pierwiastków można zastosować jako podłoże np. filtry celulozowe [7]. Ciekawym rozwiązaniem, dostępnym komercyjnie na rynku jest Sample Holder, UltraCarry produkowany przez firmę Rigaku. Jest to jednorazowy uchwyt na próbki stosowany w analizie XRF do wstępnego zagęszczania ciekłej próbki. Zastosowanie go poprawia stosunek sygnału do szumu, co skutkuje poprawą granicy wykrywalności i granicy oznaczalności dla ciężkich pierwiastków. Uchwyt na próbki Ultra Carry składa się z podstawy w kształcie pierścienia, na który naciągnięta jest, przepuszczająca promienie rentgenowskie, hydrofobowa folia i centralnej podkładki absorbującej ciecz [72]. Przykładem zastosowania UltraCarry jako podłoża jest metoda oznaczania niskich zawartości S w biopaliwach opisana w artykule *A sustainable and simple energy dispersive X-ray fluorescence method for sulfur determination at trace levels in biodiesel samples via formation of biodiesel spots on a suitable solid support* [73]. Podłoże UltraCarry znalazło również zastosowanie do oznaczania śladowych zawartości metali ciężkich w wodach rzecznych. Opracowana metoda charakteryzowała się prostym i szybkim przygotowaniem próbki oraz umożliwiała analizę metali ciężkich na poziomie ppm, co opisano w artykule: *Trace heavy element analysis for wastewater and river water by x-ray fluorescence spectrometry* [74].

Sposób nanoszenia próbki na podłoże

Próbka powinna zostać naniesiona na podłoże w sposób powtarzalny oraz umożliwiający jej równomierny rozkład na całym podłożu. Do tego celu najczęściej wykorzystywane są pipety automatyczne. Precyzję można poprawić stosując wzorzec wewnętrzny do korekty.

1.3.2. Zastosowanie techniki cienkiej warstwy w analizie stopu FSM

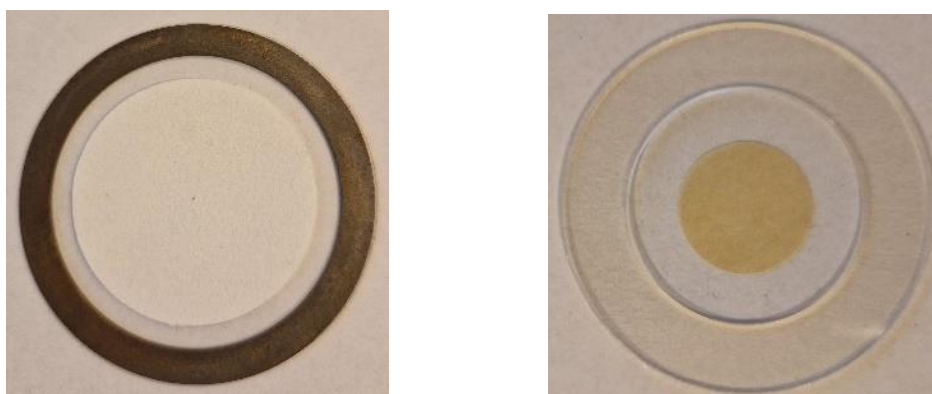
W niniejszej pracy preparatyka próbek cienkowarstwowych poprzez nanoszenie roztworu bezpośrednio na filtr, odparowanie rozpuszczalnika i pomiar suchej pozostałości została sprawdzona dla próbek stopu żelazokrzemu magnezowego (Si-FSM-4) do oznaczania Fe, Mg, Al, Ca i Mn. Na poniższym rysunku przedstawiono schemat zastosowanej preparatyki.



Rys. 13 Schemat procedury preparatyki próbek w postaci cienkiej warstwy

W opracowywanej metodzie jako podłoże w pierwszym wyborze zastosowano celulozowe filtry Whatman o średnicy 25 mm, przytwierdzone centralnie do bezbarwnej taśmy klejącej, przyklejonej do metalowego pierścienia o średnicy zewnętrznej 48 mm (rys. 16). Takie rozwiązanie było szybkie i proste w przygotowaniu, trwałe oraz tanie. Po pierwszych przeprowadzonych próbach zrezygnowano jednak

z wykorzystania tego podłoża, ponieważ Fe z metalowych pierścieni zanieczyszczało analizowane próbki. Ostatecznie jako podłoże wykorzystano filtry UltraCarry firmy Rigaku (rys. 14). Analizowane roztwory nanoszone były na podłoże za pomocą pipety automatycznej.



Rys. 14 Celulozowy filtr Whatman oraz filtr UltraCarry

Kalibrację spektrometru przeprowadzono w oparciu o wzorce syntetyczne sporządzone z roztworów podstawowych Fe, Mg, Ca (o stężeniu 10g/l) oraz Mn, Al i Sr (o stężeniu 1g/l) zmieszanych przed naniesieniem na sączek.

Do kolbek o objętości 10 ml dozowano odpowiednie ilości roztworów podstawowych i uzupełniano wodą destylowaną do objętości 10 ml. Z przygotowanych wzorców syntetycznych pobierano do kolbki 1 ml roztworu i dodawano 250 μ l roztworu Sr o stężeniu 1g/l. Tak przygotowane roztwory nanoszono na filtry (200 μ l), suszono w temperaturze 80°C i przeprowadzono pomiary na spektrometrze WDXRF. Skład chemiczny oraz ilości roztworów podstawowych przedstawiono w tabeli 87.

Tabela 87. Skład wzorców syntetycznych oraz ilości dozowanych roztworów poszczególnych metali

		Fe	Mg	Ca	Mn	Al
W1	Objętość [ml]	4,00	1,00	0,30	0,10	0,10
	Stężenie [%]	40	10	3	0,1	0,1
W2	Objętość [ml]	4,20	0,80	0,20	0,20	0,20
	Stężenie [%]	42	8	2	0,2	0,2
W3	Objętość [ml]	4,40	0,60	0,15	0,30	0,40
	Stężenie [%]	44	6	1,5	0,3	0,4
W4	Objętość [ml]	4,60	0,40	0,10	0,40	0,60
	Stężenie [%]	46	4	1,0	0,4	0,4
W5	Objętość [ml]	4,80	0,20	0,05	0,50	0,80
	Stężenie [%]	48	2	0,5	0,5	0,8
W6	Objętość [ml]	5,00	0,10	0,02	0,70	1,00
	Stężenie [%]	50	1	0,2	0,7	1

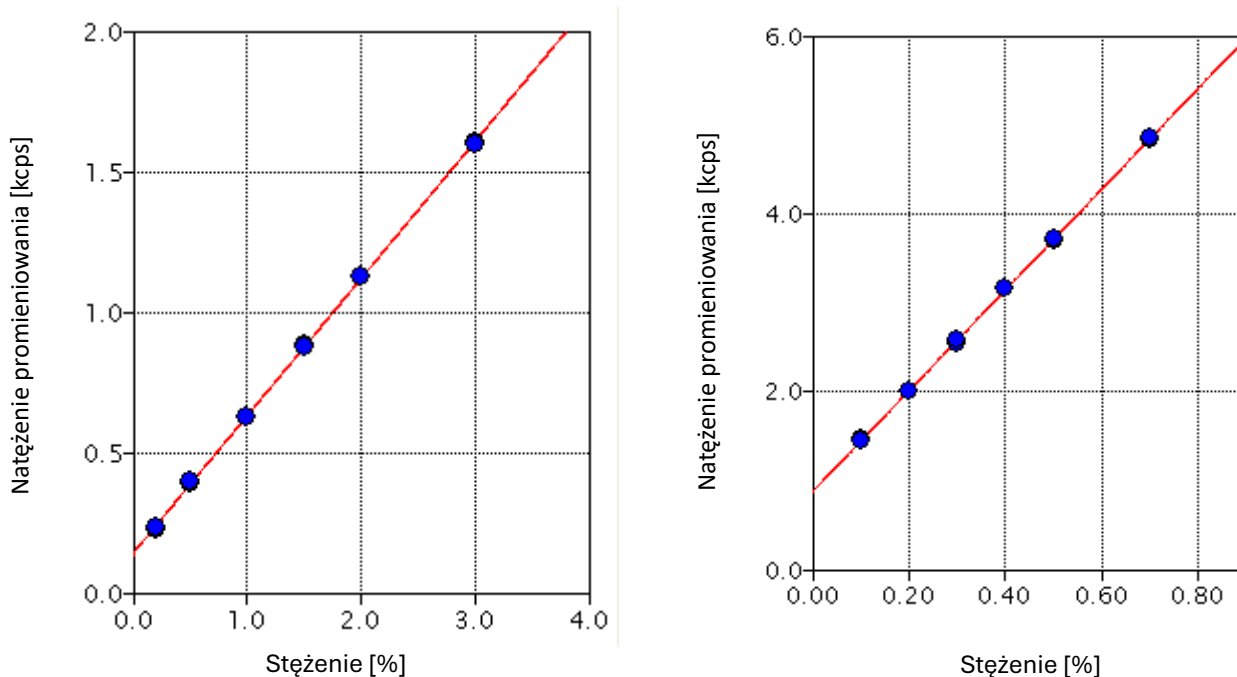
Dla opracowanej metody preparatyki próbek FSM w postaci cienkiej warstwy na spektrometrze ZSX Primus firmy Rigaku wyposażonym w lampę rodową o mocy 4kW dobrano odpowiednie parametry pomiarowe. Pomiar próbki wykonywany był z koła o średnicy 10 mm. W tabeli 88 przedstawiono dobrane, optymalne parametry pomiarowe.

Tabela 88. Zastosowane parametry pomiarowe oraz linie analityczne

Parametry	Pierwiastek						
	Fe	Mg	Ca	Mn	Al	Sr	Sr
Linia analityczna	K α	K α	K α	K α	K α	K α	L α
Kryształ	LiF 1	RX25	LiF 1	LiF 1	LiF 1	LiF 1	PET
Filtr	-	-	-	-	-	-	-
*Licznik	SC	SC	SC	SC	SC	SC	SC
Parametry lampy [kV/mA]	60/66	60/66	50/60	50/60	50/60	50/60	50/60
Czas pomiaru [s]	30						

*SC – licznik scyntylacyjny

Uzyskano zadowalające krzywe kalibracyjne (przykładowe pokazano na rys. 15).



Rys. 15 Krzywe kalibracyjne dla Ca i Mn

W tabeli 89 zestawiono RMS uzyskanych krzywych kalibracyjnych.

Tabela 89. RMS krzywych kalibracyjnych dla Fe, Mg, Ca, Mn i Al [%]

pierwiastek	RMS [%]
Ca	0,020
Mn	0,0033
Al	0,021
Fe	0,63
Mg	0,26

Próbki do badań przygotowywano stosując odważkę 0,5 g/50 ml i roztwarzając w mieszaninie kwasów HNO₃ oraz HF – roztwory odparowywano do sucha, a pozostałość roztwarzano w HCl dokładna preparatyka próbek została opisana w pkt. IV.1.2. Z tak otrzymanych roztworów pobierano 1 ml oraz dodawano 250 µl roztworu Sr o stężeniu 1 g/l. Na filtry nanoszono 200 µl mieszaniny i suszono w temperaturze 80°C. Tak przygotowane próbki mierzono wykorzystując uzyskane krzywe kalibracyjne na spektrometrze WDXRF.

Walidację metody analitycznej przeprowadzono na CRM-ie FSM 347 (NIST). CRM był roztwarzany w taki sam sposób jak próbki do badań. Przeprowadzono 5 serii pomiarów, wykonując 4 niezależne powtórzenia w każdej. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono parametry walidacyjne metody takie jak: zakres roboczy, powtarzalność, precyzję pośrednią, poprawność a także niepewność rozszerzoną metody. Parametry zestawiono w tabeli 90.

Tabela 90. Parametry walidacyjne metody oznaczania Fe, Mg, Ca, Mn i Al w stopie FSM techniką cienkiej warstwy

Lp.	Cechy metody		Otrzymane wartości i ich opis			Wymagania	
1.	Zakres roboczy		Fe	(45 – 50)%		-	
			Mg	(1 – 10)%			
			Ca	(0,2 – 3)%			
			Mn	(0,1 – 0,7)%			
			Al	(0,1 – 1)%			
			[%]				
2.	Precyzja	Powtarzalność		X _{CRM}	CV _r	CV _r < 15%	
			Fe	43,71	0,86		
			Mg	4,49	2,54		
			Ca	0,81	0,97		
			Mn	0,26	0,42		
				X _{CRM}	CV _R	CV _R < 15%	
	Fe	43,71	0,78				
	Mg	4,49	2,89				
	Ca	0,81	0,91				
	Al	0,45	1,06				
3.	Poprawność (odzysk)			X _{CRM}	R	U _R	R = (80 – 120)% R = (95 – 105)% - dla Fe i Mg
			Fe	43,71	99,7	6,7	
			Mg	4,49	99,5	7,8	
			Ca	0,81	99,4	3,8	
			Mn	0,26	100,2	7,8	
						2,2	
4.	Niepewność rozszerzona			X _{CRM}	U		-
			Fe	43,71	0,72		
			Mg	4,49	0,31		
			Ca	0,81	0,034		
			Mn	0,26	0,021		
						0,020	

W celu weryfikacji poprawności opracowanej metody uzyskane wyniki porównano z wynikami uzyskanymi za pomocą innych technik analitycznych. Porównanie podsumowano w tabeli 91 dla materiału Si-FSM-4.

Tabela 91. Wyniki dla materiału Si-FSM-4, uzyskane przy użyciu różnych technik analitycznych [%]. Wyniki uzyskane przy użyciu opracowanej metody oznaczono kolorem szarym, pozostałe wyniki pochodzą z laboratoriów zewnętrznych lab. 1 – lab.6

	Si-FSM-4									
	Si	Fe	Mg	Al	Ca	Ce	La	Ti	Cr	Mn
	[%]									
Wartość certyfikowana	44,94	44,13	5,65	0,649	2,008	0,401	0,226	0,0512	0,0442	0,375
Metoda analityczna										
XRF, technika cienkiej warstwy	-	44,48	5,72	0,655	1,996	-	-	-	-	0,380
XRF, perły boranowe	44,40	-	5,52	-	2,07	0,413	0,223	-	-	0,367
XRF, pastylki	45,11	44,16	5,57	0,630	2,053	0,408	0,222	0,0510	0,0430	0,363
XRF, pastylki z wzorcem wewnętrznym	44,85	44,10	5,62	0,633	1,995	0,397	0,220	0,0524	0,0428	0,360
ICP-OES, Lab.1	-	-	5,67	0,644	2,01	0,401	0,222	0,0491	0,0417	0,363
ICP-OES, Lab. 2	44,07	44,06	5,63	0,656	1,89	0,395	0,231	0,0489	0,0462	0,397
ICP-OES, Lab. 3	-	44,63	5,81	-	2,04	-	-	0,0518	0,0426	0,352
ICP-OES, Lab. 4	-	43,240	5,31	0,620	-	-	-	0,0512	0,042	0,371
XRF, perły boranowe, Lab. 3	45,54	44,52	5,72	0,6667	2,094	0,389	0,227	-	0,048	0,370
Volumetria, Lab. 5	44,13	44,20	-	-	-	-	-	-	-	-
PGAA ¹ , Lab. 6	46,00	45,00	6,000	-	1,900	0,4000	0,2400	0,056	-	0,380
NAA ² , Lab. 6	-	-	-	-	-	0,4089	0,2291	-	0,0436	-

¹ Prompt Gamma-ray Neutron Activation Analysis PGAA

² Neutron Activation Analysis NAA

Uzyskane wyniki oceniono statystycznie, aby potwierdzić, że wyniki uzyskiwane opracowaną metodą są poprawne i nie różnią się w sposób statystycznie istotny od wartości certyfikowanej. W tym celu, dla każdego uzyskanego wyniku sprawdzono warunek:

$$|x_{CRM} - x_{mon}| \leq 2 \times \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$$

gdzie:

x_{CRM} – wartość mierzana certyfikowana (wartość, która została przyjęta po procesie charakteryzowania jako certyfikowana);

x_{mon} – wartość mierzana uzyskana w analizie;

u_{CRM} – niepewność rozszerzona wartości certyfikowanej

u_{mon} – niepewność standardowa metody analitycznej stosowanej w badaniu.

Tabela 92. Statystyczna ocena wyników uzyskanych dla materiału Si-FSM-4 [%]

	[%]	u_{CRM} , [%]	$ X_{CRM} - X_{mon} $	$2 \cdot \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{mon}^2}$	Wynik różni się w sposób statystycznie istotny
Fe	44,13 (wartość certyfikowana)				
	44,48	0,27	0,35	0,75	NIE
Ca	2,01 (wartość certyfikowana)				
	1,996	0,06	0,012	0,16	NIE
Mg	5,65 (wartość certyfikowana)				
	5,72	0,11	0,07	0,30	NIE
Mn	0,375 (wartość certyfikowana)				
	0,380	0,01	0,005	0,02	NIE
Al	0,649 (wartość certyfikowana)				
	0,655	0,020	0,006	0,099	NIE

Wyniki uzyskane za pomocą opracowanej metody są zbieżne z wynikami uzyskanymi za pomocą innych technik analitycznych a tym samym wyznaczonymi wartościami certyfikowanymi, co ostatecznie potwierdziło poprawność opracowanej metody.

VII. Opis prac wdrożeniowych

W ramach rozprawy doktorskiej w programie doktorat wdrożeniowy zrealizowano wszystkie zaplanowane w Indywidualnym Planie Badawczym prace wdrożeniowe. Były to kolejno:

- Opracowanie planów produkcji dla trzech typów materiałów krzemowych (krzemu metalicznego, pyłu krzemionkowego i FSM)

Zgodnie z wymaganiami normy ISO 17034 [1] dla każdego opracowywanego CRM-u tworzony jest dokument: „Plan Produkcji”, który zawiera wszystkie istotne informacje od wytworzenia materiału na CRM do wprowadzenia gotowego produktu na rynek. Dokładny opis zamieszczono w pkt. VI.1.6., opracowane plany produkcji stanowią dokumentację systemową i są zarchiwizowane w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN. Plany produkcji są elementem koniecznym do pozytywnej oceny akredytacyjnej PCA, a tym samym pełnego wdrożenia nowych materiałów na rynek międzynarodowy.

- Rozdział materiałów do pojemników

Materiał przeznaczony na CRM-y został wytworzony w norweskiej firmie ELKEM – opis zamieszczono w pkt. VI.1.1. Pozyskane materiały, po przesianiu i ujednorodnieniu do odpowiedniej frakcji zostały podzielone na docelowe jednostki – słoiki o masie: Si-SF-3 – 70 g, Si-2 – 70 g, Si-FSM-4 – 150 g. Słoiki zostały oznakowane w sposób jednoznaczny tak, aby była możliwa ich identyfikacja (przykładowe zdjęcie pojedynczego egzemplarza zamieszczono poniżej).



Rys. 16 Pojedynczy egzemplarz kandydata na CRM - pyłu krzemionkowego

- Opracowanie instrukcji/procedur analitycznych do badań stabilności, jednorodności i analizy składu chemicznego materiałów krzemowych. Walidacja opracowanych metod analitycznych oraz opracowanie protokołów walidacji.

Dla każdego z trzech materiałów krzemowych opracowano, odpowiednie do zamierzonego celu, procedury analityczne dla różnych technik analitycznych:

Krzem:

- Oznaczanie zawartości Fe, Ca, Al, Mn, Ti, P, Cu, Cr, Ni, B i V w krzemie metodą ICP-OES; metoda do wykonania badań stabilności, jednorodności i analizy ilościowej krzemu metalicznego.

Pył krzemionkowy:

- Oznaczanie zawartości P, Zn, Fe, Al, Mg, Ca, Na, K w pyłe krzemionkowym metodą ICP-OES; metoda do wykonania analizy ilościowej pyłu krzemionkowego.

- Oznaczanie zawartości P, Zn, Fe, Al, Mg, Ca, Na, K, Cl i S w pyłe krzemionkowym metodą WDXRF (pastylki); metoda jest odpowiednia do badań jednorodności, stabilności oraz analiz ilościowych w pyłe krzemionkowym.

- Oznaczanie zawartości P, Zn, Fe, Al, Mg, Ca, Na, K, Cl i S w pyłe krzemionkowym metodą po stopieniu do perły boranowej techniką WDXRF; metoda jest odpowiednia do analiz ilościowych w pyłe krzemionkowym.

FSM:

- Oznaczanie zawartości Mg, Al, Ca, Ce, La, Ba, Ti, Cr, Mn i P w stopie FSM metodą ICP-OES; metoda do wykonania badań stabilności, jednorodności i analizy ilościowej stopu FSM.

- Oznaczanie zawartości Fe i Si w stopie żelazokrzemu magnezowego metodą WDXRF; metoda do wykonania badań jednorodności i stabilności Fe i Si w stopie żelazokrzemu magnezowego (FSM).

- Oznaczanie zawartości Fe, Ca, Ce, La i Mn w stopie żelazokrzemu magnezowego po stopieniu do perły boranowej techniką WDXRF; metoda jest odpowiednia do wykonania analiz ilościowych stopu żelazokrzemu magnezowego (FSM).

Szczegółowy opis opracowanych metod zamieszczono w pkt. VI.1.1. Utworzone procedury analityczne stanowią dokumentację systemową i są zarchiwizowane w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz –

IMN. Wspomniana dokumentacja stanowi podstawę do wprowadzenia do oferty rynkowej Łukasiewicz – IMN usług w oparciu o opracowane procedury.

Każdą z opracowanych metod analitycznych poddano procesowi walidacji. W tym celu wykonano 5 serii pomiarów, po 4 powtórzenia w każdej. Dla każdego typu materiału/metody analitycznej dobrano odpowiedni CRM/materiał odniesienia. Na podstawie uzyskanych wyników analitycznych wyznaczono parametry walidacyjne takie jak: zakres roboczy, precyzję, odzysk oraz niepewność rozszerzoną. Wyznaczone parametry walidacyjne dla poszczególnych metod przedstawiono w pkt. VI.1.1. Walidacja metod użytych w kolejnych etapach wytwarzania CRM-ów jest warunkiem koniecznym do pozytywnej oceny akredytacyjnej PCA, a tym samym pełnego wdrożenia nowych materiałów na rynek międzynarodowy.

Po zakończonym procesie walidacyjnym, dla każdej z metod utworzono protokół walidacji zgodny ze wzorem obowiązującym w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN. Opracowane protokoły walidacji stanowią dokumentację systemową i są zarchiwizowane w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN.

- Opracowanie instrukcji dotyczącej wytwarzania materiałów kalibracyjnych dla materiałów krzemowych w skali laboratoryjnej

Podjęte próby wytworzenia materiałów kalibracyjnych dla materiałów krzemowych w skali laboratoryjnej nie zostały zakończone sukcesem, dlatego nie utworzono instrukcji dotyczącej ich wytwarzania. Szczegółowy opis zrealizowanych prac przedstawiono w pkt. VI.2.1. Planowana jest kontynuacja prób w przyszłości, przy czym najpierw konieczne będzie rozpoznanie możliwości zmniejszenia reaktywności tygli, względem krzemu.

- Opracowanie instrukcji/procedur analitycznych dotyczących wdrożonej preparatyki próbek dla materiałów krzemowych z wzorcem wewnętrznym. Walidacja i opracowanie protokołów walidacji dla nowych metod badawczych.

W ramach realizowanej pracy doktorskiej zbadano wpływ dodatku wzorca wewnętrznego, dla próbek przygotowanych w postaci pastylek do pomiaru techniką WDXRF, na poprawność uzyskiwanych krzywych kalibracyjnych dla dwóch typów materiałów krzemowych (pyły krzemionkowego oraz FSM). Porównywano uzyskany RMS dla krzywej utworzonej na podstawie wzorców bez dodatku oraz z dodatkiem wzorca wewnętrznego. Jako wzorec wewnętrzny zastosowano drobnokrystaliczny węgiel strontu. Szczegółowy opis opracowanych metodyk zamieszczono w pkt. VI.2.2. Metoda ta ma potencjał wdrożeniowy w laboratorium Centrum Chemii Analitycznej. Decyzja o celowości tej części wdrożenia zostanie podjęta przez Dyрекcję Instytutu po rozważeniu alternatywnych metod.

Opracowane metody analityczne dla pastylek z wzorcem wewnętrznym dla pierwiastków, u których zauważono faktyczny wpływ wzorca wewnętrznego na poprawność uzyskiwanych krzywych kalibracyjnych, poddano procesowi walidacji. Wykonano pięć serii oznaczeń, po cztery powtórzenia w każdej. Na podstawie uzyskanych zbiorów wyników przeprowadzono obliczenia i wyznaczono parametry walidacyjnych. Dla opracowanych metod analitycznych utworzono procedury analityczne. Wyznaczone parametry walidacyjne dla opracowanych metod zamieszczono w protokołach walidacji.

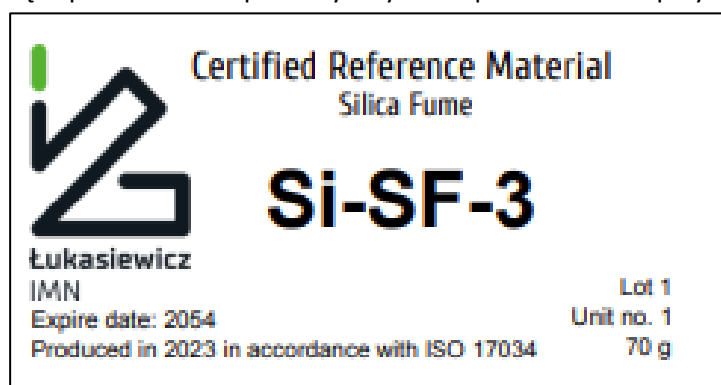
- Opracowanie instrukcji/procedur analitycznych dotyczących wdrożonej preparatyki próbek dla materiałów krzemowych techniką próbek cienkowarstwowych. Walidacja i opracowanie protokołów walidacji dla nowych metod badawczych.

W ramach prowadzonych badań, sprawdzono możliwość zastosowania techniki próbek cienkowarstwowych do preparatyki opracowywanego materiału FSM o symbolu Si-FSM-4. Szczegółowy opis przeprowadzonych prób zamieszczono w pkt. VI.2.3. Metoda ta ma potencjał wdrożeniowy w laboratorium Centrum Chemii Analitycznej. Decyzja o celowości tej części wdrożenia zostanie podjęta przez Dyрекcję Instytutu po rozważeniu alternatywnych metod.

Metoda opracowana dla preparatyki próbek techniką próbek cienkowarstwowych została poddana procesowi walidacji. Dla opracowanej metody sporządzono procedurę analityczną oraz protokół walidacji.

- Opracowanie niezbędnej dokumentacji – etykiet i certyfikatów dla wytworzonych certyfikowanych materiałów odniesienia dla trzech typów materiałów krzemowych (krzem metaliczny, pył krzemionkowy oraz FSM)

Zgodnie z wymaganiami normy ISO 17034 [1] dla każdego opracowywanego CRM-u konieczne jest utworzenie etykiety – naklejanej bezpośrednio na opakowanie CRM-u oraz certyfikatu, który dołączany jest do każdego zamówionego egzemplarza. Szczegóły dotyczące zawartości wymienionych dokumentów opisane są w pkt. VI.1.6. Na poniższym rysunku przedstawiono przykładową etykietę.



Rys. 17 Projekt etykiety dla materiału o symbolu Si-SF-3

Certyfikaty dla opracowanych CRM-ów stanowią załącznik 4. Certyfikat i etykieta stanowią o rzeczywistej wartości rynkowej CRM-ów. Są one konieczne do wdrożenia wyników pracy na rynek międzynarodowy.

- Wdrożenie wytworzonych CRM-ów do analiz rutynowych wykonywanych w Łukasiewicz-IMN. Wytworzone i opracowane certyfikowane materiały odniesienia zostały ocenione w warunkach przemysłowych. W ramach tej oceny przeprowadzono serię badań z ich wykorzystaniem w laboratoriach firmy ELKEM w Norwegii, Chinach, Paragwaju, Niemczech oraz Indiach, gdzie zostały przeanalizowane. W poniższej tabeli zestawiono laboratoria do których dostarczono poszczególne CRM-y.

Tabela 93. Wykaz laboratoriów biorących udział w ocenie w warunkach przemysłowych opracowanych CRM-ów

CRM	Oddział firmy Elkem	Kraj	Technika analityczna
Si-FSM-4	Chicoutimi	Kanada	XRF
	Limpio	Paragwaj	XRF
	Foundry China	Chiny	XRF
	Technology	Norwegia	XRF (perły)
	Nagpur	Indie	XRF
Si-2	Thamshavn	Norwegia	XRF, LECO
	Salten	Norwegia	XRF
	Bremanger	Norwegia	XRF, ICP-OES, LECO
	Milling service	Niemcy	ED-XRF
	Technology	Norwegia	ICP-OES, LECO
Si-SF-3	Bremanger	Norwegia	XRF, LECO
	Salten	Norwegia	XRF, LECO
	Thamshavn	Norwegia	XRF, LECO
	Central QC lab	Norwegia	XRF, LECO
	Limpio	Paragwaj	XRF
	Shanghai	Chiny	XRF, LECO

Poniżej w tabelach zestawiono średnie wyniki z laboratoriów Elkem w porównaniu z certyfikowanymi wartościami i zakresami niepewności.

Tabela 94. Wyniki uzyskane dla materiału Si-FSM-4

	Si	Fe	Mg	Al	Ca	Ce	La	Ba	Ti	Cr	Mn	P
	%							mg/kg	%			
X	44,94	44,13	5,65	0,649	2,00	0,401	0,226	49,4	0,0512	0,0442	0,375	0,0172
U	0,99	0,54	0,22	0,041	0,12	0,027	0,017	3,9	0,0028	0,0024	0,017	0,0039
X - U	43,95	43,59	5,43	0,608	1,88	0,374	0,209	45,5	0,0484	0,0418	0,358	0,0133
X + U	45,93	44,67	5,87	0,690	2,12	0,428	0,243	53,3	0,0540	0,0466	0,392	0,0211
Wartość średnia, n = 7 (ELKEM)	45,96	44,18	5,63	0,639	2,01	0,372	0,222	105,0	0,0500	0,0414	0,365	0,0110
ELKEM wartość min.	44,89	43,18	5,36	0,587	1,95	0,349	0,209	85	0,0480	0,0405	0,351	0,0100
ELKEM wartość max	46,91	44,92	5,84	0,688	2,09	0,402	0,235	130	0,0510	0,0430	0,375	0,0120

Tabela 95. Wyniki uzyskane dla materiału Si-2

	Fe	Al	Ca	Ti	Cr	Ni	V	Mn	Cu	P	B	C	
	%				mg/kg								%
X	0,391	0,182	0,0618	0,0310	22,5	10,7	12,6	47,1	25,0	19,3	43,8	0,0439	
U	0,014	0,014	0,0024	0,0039	4,3	2,4	2,3	4,2	4,7	1,5	3,5	0,0068	
X - U	0,377	0,168	0,0594	0,0271	18,2	8,3	10,3	42,9	20,3	17,8	40,3	0,0371	
X + U	0,405	0,196	0,0642	0,0349	26,8	13,1	14,9	51,3	29,7	20,8	47,3	0,0507	
Wartość średnia, n = 7 (ELKEM)	0,404	0,211	0,0610	0,0310	32,3	12,5	12,9	46,0	33,6	22,3	40,1	0,0430	
ELKEM wartość min.	0,376	0,184	0,0562	0,0283	21,0	5,0	10,7	15,0	29,0	18,7	39,9	0,0390	
ELKEM wartość max	0,426	0,244	0,0684	0,0357	46,0	16,0	16,0	59,0	39,0	27,0	40,3	0,0460	

Tabela 96. Wyniki uzyskane dla materiału Si-SF-3

	Si	Fe	Al	Ca	Na	K	Mg	Cl	P	S	Zn	C	LOI
	%												
X	40,15	4,69	0,450	0,2594	0,540	1,410	0,835	0,0520	0,02227	0,3718	0,0540	1,372	2,22
U	0,57	0,16	0,021	0,0080	0,017	0,027	0,029	0,0028	0,00076	0,0088	0,0018	0,098	0,39
X - U	39,58	4,53	0,430	0,2514	0,523	1,383	0,806	0,0492	0,02151	0,3630	0,0522	1,274	1,66
X + U	40,72	4,85	0,470	0,2674	0,557	1,437	0,864	0,0548	0,02303	0,3806	0,0558	1,470	2,68
Wartość średnia, n = 7 (ELKEM)	42,05	3,47	0,368	0,248	0,530	1,443	0,850	0,0483	0,0240	0,393	0,0520	1,460	1,84
ELKEM wartość min.	41,46	3,27	0,361	0,237	0,498	1,336	0,755	0,0430	0,0210	0,373	0,0470	1,413	1,57
ELKEM wartość max	42,64	3,61	0,385	0,263	0,562	1,496	0,924	0,0539	0,0253	0,411	0,0540	1,575	2,07

Zaprezentowane porównanie stanowi wdrożenie wyników prac u partnera przemysłowego, które potwierdza celowość wytworzenia nowych CRM-ów dla materiałów krzemowych. Biorąc pod uwagę potwierdzoną badaniami w niniejszej pracy wysoką jednorodność tych materiałów oraz wyznaczone zawartości certyfikowane możliwe jest bezstronne porównanie jakości wyników z różnych laboratoriów. Ze względu na tajemnicę przedsiębiorstwa wyniki laboratoriów ELKEM są zaprezentowane jako wartość średnia, odniesiona do zakresu wyznaczonego przez niepewności wartości certyfikowanych. Niemniej jednak firma może obecnie ocenić różnice pomiędzy wynikami przekazywanymi przez jej laboratoria w różnych lokalizacjach i wprowadzać optymalizację stosowanych tam metod.

Wysoka jednorodność wytworzonych CRM-ów i dobrze określony, za pomocą wielu technik skład chemiczny pozwoliły wykluczyć właściwości materiału z uzyskiwanych rozbieżności w wynikach. Jako przyczynę tych rozbieżności można było uznać zastosowane metody analityczne.

Opracowane nowe CRM-y zostały wdrożone w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN do bieżących analiz wykonywanych dla klientów zewnętrznych.

- Prezentacja wyników badań na konferencjach oraz w publikacjach

	Rok akademicki	Zrealizowane
Udział w konferencjach	2020/2021	<p>Konferencja krajowa:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Konwersatorium Spektrometrii Atomowej KOSAT: XVI Konwersatorium Absorpcji Atomowej XI Konwersatorium Optycznej Spektrometrii Emisyjnej VIII Konwersatorium Spektrometrii Mas III Konwersatorium Rentgenowskiej Spektrometrii Fluorescencyjnej, 6-8.09.2021 r., Białystok, przedstawiono komunikat: <i>Certyfikowane materiały odniesienia dla przemysłu krzemowego – pierwszy etap projektu SilRef</i>
	2021/2022	<p>Konferencja krajowa:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Szkoły i Warsztaty XRD, XRF, ICP-OES, 18 – 21.10.2021 r., Ustroń, wygłoszono referat: <i>Zastosowanie techniki ICP-OES w analizie materiałów przemysłowych</i>. Organizowane przez firmę TESTECHEM, Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych oraz Łukasiewicz - Instytut Metalurgii Żelaza. • Szkoły i Warsztaty z zakresu fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej, 12.09.2022 r., Gliwice, wygłoszono referat: <i>Materiały do kalibrowania i sprawdzania analiz XRF</i>. Organizowane przez firmę TESTECHEM, Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych oraz Łukasiewicz - Instytut Metalurgii Żelaza <p>Konferencja międzynarodowa:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Analityka Hutnicza i Przemysłowa, 25 – 27.04.2022 r., Lednice Czechy, wygłoszono referat: <i>Various methods of preparation of microsilica samples for XRF and ICP-OES measurements</i> • The Norwegian X-ray Conference, 05 – 07.09.2022 r., Fevik, Norwegia, został zaprezentowany poster: <i>Various methods of preparation of microsilica samples for XRF and ICP-OES measurements</i>
	2022/2023	<p>Konferencja krajowa:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Konwersatorium Spektrometrii Atomowej (KOSAT), 11-13.09.2023 r., wygłoszono referat pt: <i>Preparatyka próbek stopu żelazokrzemu magnezowego (FSM) z wykorzystaniem techniki próbek cienkwarstwowych i ich pomiar techniką XRF</i> • Udział w seminarium „Spektrometria i dyfrakcja rentgenowska w teorii i praktyce”, 12-14.26.2023 r., Łask k. Łodzi, wygłoszono referat pt. <i>Materiały do kalibrowania i sprawdzania analiz XRF</i> <p>Konferencja międzynarodowa:</p>

		<ul style="list-style-type: none"> Analytyka Hutnicza i Przemysłowa, 24 – 26.04.2023 r. Ustroń Polska, wygłoszono referat pt.: <i>Thin Layer Technique as an Independent Method for XRF Analysis of Magnesium Ferrosilicon Alloys (FSM)</i>
	2023/2024	<ul style="list-style-type: none"> Szkoły i Warsztaty z zakresu: dyfrakcja rentgenowska XRD, Spektrometria rentgenowska XRF, Spektrometria Emisyjna OES, GDOES, LIBS, 16 – 19.10.2023 r. Węgierska Górka, wygłoszono referaty: <i>Preparatyka próbek: metale, Certyfikowane materiały odniesienia w technice XRF oraz Wprowadzenie do techniki ICP-OES.</i> Szkoły i warsztaty z zakresu fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej, 10.09.2024 r., Gliwice, wygłoszono referat pt.: <i>Porównanie metod preparatyki próbek dla materiałów proszkowych na przykładzie materiałów krzemowych</i> <p>Konferencja międzynarodowa:</p> <ul style="list-style-type: none"> Analytyka Hutnicza i Przemysłowa, 17 – 18.04.2024 r., Gliwice, wygłoszono referat pt.: <i>New certified reference materials for silicon materials – summary of the SILREF project</i> European Symposium on Analytical Spectrometry (ESAS), 24 – 27.06.2024 r., Warszawa, wygłoszono referat pt.: <i>Advantages and disadvantages of different sample preparation methods for ferrosilicon magnesium alloy analysis using X-ray fluorescence spectrometry</i>
Publikacje		<ul style="list-style-type: none"> T. Gorewoda, J. Kostrzewa: Kontrola analityczna w przemyśle krzemowym – aktualne zagadnienia (Analytical control in silicon industry – current issues) – rozdział w monografii Zarządzanie i Innowacyjność: pod redakcją Miłosz Czopek, wydawnictwo FNCE, 2023, 213 – 235, ISBN: 978-83-61234-79-1 Justyna Kostrzewa; Jacek Anyszkiewicz; Tadeusz Gorewoda; Ewa Jamroz; Kjell Blandhol; Alf Yngve Guldhav; Magdalena Knapik; Jadwiga Charasińska; Agata Jakóbiak-Kolon: Development of New Series of Certified Reference Materials for Ferrosilicon Magnesium Alloys, Processes (2024), Volume 12, Issue 5, 1017

- Wprowadzenie opracowanych CRM-ów do katalogu CRM-ów Łukasiewicz-IMN. Zamieszczenie informacji o nowych CRM-ach dla materiałów krzemowych na kanałach społecznościowych (np. facebook). Przekazanie nowych CRM-ów do międzynarodowej dystrybucji.

W trakcie realizacji pracy doktorskiej, wiedza na temat opracowywanych nowych CRM-ów dla materiałów krzemowych była rozpowszechniana poprzez udział w konferencjach krajowych i międzynarodowych. Po zakończeniu badań nad opracowaniem nowych CRM-ów dla trzech gatunków materiałów krzemowych, materiały te zostały przekazane do magazynu *WMW – wzorce Gliwice*, w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN. W dniu 12. 08.2024 Łukasiewicz – IMN oraz ELKEM ASA podpisały umowę *SilRef JOINT OWNERSHIP AGREEMENT* regulującą sprzedaż nowych CRM-ów i podział zysków. Informacja na temat nowych CRM-ów w ofercie została przekazana, w formie mailowej, do dealerów na całym świecie, z którymi Instytut współpracuje od wielu lat (Brammer Standards CO. INC - USA, Fluxana – Niemcy, Labmix24 – Niemcy, LGC Standards – USA, Niemcy, Techlab – Francja, DHJ ANALYSIS CO., LTD – Chiny, NCS Testing Technology Co., Ltd – Chiny, Rocky Mountain

Reference Materials, LLC – USA, SLS Analytical Srl - Włochy), a także zamieszczona na kanałach społecznościowych Instytutu, takich jak: facebook, LinkedIn, Instagram.

CRM-y zostały wdrożone do dystrybucji w kraju i za granicą, poszerzając tym samym ofertę Łukasiewicz – IMN o nowe unikatowe w skali światowej produkty.

Na zdjęciu poniżej przedstawiono gotowe CRM-y dla trzech gatunków materiałów krzemowych.



Rys. 18 Nowe certyfikowane materiały odniesienia – gotowe do dystrybucji

VIII. Podsumowanie i Wnioski

- Do badań nad opracowaniem nowych certyfikowanych materiałów odniesienia wytypowano trzy różne gatunki produktów przemysłu krzemowego: krzem, pył krzemionkowy oraz stop żelazokrzemu magnezowego. W ramach prowadzonych badań opracowano metody analityczne, które posłużyły do przeprowadzenia badań wstępnych, stabilności oraz jednorodności. Metody opracowano wykorzystując różne techniki analityczne takie jak: ICP-OES, WDXRF oraz analizę elementarną z detekcją w podczerwieni IR, stosując różnorodną preparatykę próbek: roztwarzanie kwasowe w układzie otwartym, roztwarzanie kwasowe w układzie mikrofalowym, stapianie do pereł boranowych, pastylkowanie. Każda z opracowanych metod została poddana ocenie walidacyjnej, na podstawie której wyznaczono parametry walidacyjne oraz niepewność rozszerzoną poszczególnych metod. Proces walidacji potwierdził przydatność stosowanych metod do analizy pierwiastkowej próbek z przemysłu krzemowego. Opracowane procedury mogą zostać wdrożone do bieżących analiz w laboratoriach zajmujących się badaniem tego typu materiałów. Niektóre z nich są komplementarne względem siebie w zakresach oznaczanych pierwiastków, a niektóre stanowią rozwiązania alternatywne. Dobór odpowiedniej metody analitycznej oraz sposobu preparatyki próbek w danym laboratorium będzie zależał od aparatury, wzorców, zasobów finansowych czy też doświadczenia i umiejętności personelu. Przykładowo preparatyka próbek w postaci prasowanych pastylek w analizie XRF może być stosowana do znacznie większej grupy pierwiastków niż preparatyka próbek cienkowarstwowych lub pereł, w przypadku których

rozcieńczenia uniemożliwiają oznaczanie pierwiastków na niskich poziomach zawartości. Z kolei przewagą tych dwóch metod preparatywnych nad próbkami pastylkowanymi jest możliwość wytworzenia syntetycznych materiałów kalibracyjnych.

- Materiały pozyskane od projektowego konsorcjanta, norweskiej firmy ELKEM, zostały ujednorodnione oraz rozdzielone do jednostkowych opakowań uzyskując odpowiednio:

Si-2: 746 jednostek (słoików) o masie 70 g każda,

Si-SF-3: 551 jednostek (słoików) o masie 70 g każda,

Si-FSM-4: 179 jednostek (słoików) o masie 150 g każda.

W celu uzyskania materiału o zadowalającej zawartości Mg, przeprowadzono próby zmieszania dwóch materiałów FSM (Si-FSM-2) i (Si-FSM-3). Ostatecznie materiał Si-FSM-4 został uzyskany poprzez zmieszanie materiałów Si-FSM-2 oraz Si-FSM-3 w stosunku 2:1.

Opracowane sposoby mieszania, ujednorodniania oraz rozdziału na docelowe jednostki są odpowiednie dla wytwarzanych materiałów krzemowych. Umożliwiły one uzyskanie materiałów o wysokiej jednorodności – odpowiedniej dla kandydatów na CRM-y oraz stabilnych zarówno w kontekście stabilności krótko- jak i długoterminowej.

- Dla każdego z trzech opracowywanych gatunków materiałów przeprowadzono badania stabilności krótko- oraz długoterminowej. Uzyskane wyniki oceniono statystycznie oraz wyznaczono odpowiednio wartości niepewności stabilności transportowej oraz stabilności długoterminowej. Wyznaczone wartości nie zostały uwzględnione w budżecie niepewności rozszerzonej wartości certyfikowanej, ze względu na ich pomijalny udział, a opracowywane materiały zostały zaklasyfikowane jako stabilne. Można zatem stwierdzić, iż w warunkach występujących podczas transportu nowe CRM-y zachowują się stabilnie i utrzymują swoje wartości charakterystyczne. Pomimo pozytywnych wyników badań, badania stabilności długoterminowej będą kontynuowane także po zakończeniu pracy doktorskiej w celu monitoringu ewentualnej zmienności wyznaczonych wartości certyfikowanych na przestrzeni kolejnych lat.
- Do badań jednorodności wytypowano losowo 10 jednostek dla każdego z trzech gatunków materiałów krzemowych. Z każdej jednostki pobierano trzy próbki z różnych głębokości słoika – otrzymując 30 próbek dla każdego materiału. Na podstawie uzyskanych wyników przeprowadzono statystyczną ocenę w oparciu o jednoczynnikową analizę wariancji ANOVA. Wyznaczono wartość niepewności jednorodności, która stanowi składową w budżecie niepewności rozszerzonej wartości certyfikowanej. Względna wartość niepewności jednorodności dla każdego pierwiastka o stężeniu <1% wyniosła <15%, natomiast dla pierwiastków stopowych (>1%) wyniosła < 5%, co spełniło założenia Planu Produkcji. Badanie potwierdziło, że zastosowane mielenie i proces mieszania pozwoliły na uzyskanie materiałów o uziarnieniu oraz jednorodności, jaką powinny charakteryzować się materiały odniesienia.
- W procesie charakteryzowania materiałów na CRM-y zaangażowane zostały laboratoria Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN oraz laboratoria zewnętrzne – polskie i zagraniczne. Każde z laboratoriów dostarczyło, dla każdego pierwiastka w każdym z trzech opracowywanych materiałów, 6 niezależnych wyników lub 1 wynik wraz z niepewnością (w przypadku metod akredytowanych). Uzyskane wyniki zostały ocenione statystycznie: wyznaczono współczynniki zmienności dla zestawu wyników z danego laboratorium, przeprowadzono test Q-Dixona dla zestawu danych z danego laboratorium a następnie dla średnich wartości uzyskanych z poszczególnych laboratoriów oraz dokonano oceny graficznej. Na podstawie zaakceptowanych wyników wyznaczono wartości certyfikowane dla 12

parametrów w krzemie oraz stopie FSM oraz 13 parametrów w pyłe krzemionkowym. Obliczono również wartość niepewności procesu charakteryzowania, która również została włączona do budżetu niepewności rozszerzonej wartości certyfikowanej. Parametry oznaczano za pomocą różnych technik analitycznych, stosując przy tym różny sposób preparatyki próbek, umożliwiło to pomyślnie przeprowadzenie procesu charakteryzowania materiałów przeznaczonych na CRM. Zastosowana strategia, wyznaczenia wartości certyfikowanych w sieci kompetentnych laboratoriów, z zastosowaniem różnych technik analitycznych jest najczęściej stosowaną strategią w przypadku CRM-ów matrycowych, a przeprowadzone prace potwierdziły jej użyteczność także względem materiałów przemysłu krzemowego.

- Na podstawie wyznaczonych wartości niepewności standardowych jednorodności oraz charakteryzowania, wyliczono wartości niepewności rozszerzonych dla każdego parametru w każdym z trzech materiałów. Niepewność standardową, wynikającą ze stabilności materiału pominięto jako nieistotną. Należy zauważyć, iż składowe budżetu niepewności rozszerzonych stanowią swoiste podsumowanie i ocenę zastosowanego procesu wytwarzania CRM-ów: zmienność cech charakterystycznych materiałów (wartości certyfikowanych) w czasie jest pomijalna – materiały są bardzo stabilne; niepewność wynikająca z niejednorodności materiałów nie przekracza 1/3 założonej niepewności rozszerzonej, co jest sytuacją pożądaną (przeprowadzone działania zmierzające do ujednorodnienia materiałów zakończyły się sukcesem); największy udział w budżetach niepewności wartości certyfikowanych mają niepewności wynikające z procesu charakteryzowania, czego również się spodziewano, gdyż w tym procesie istnieje tylko ograniczona możliwość optymalizacji własnych procedur analitycznych, podczas gdy wyniki uzyskiwane w tym etapie zależą także od jakości działań laboratoriów zewnętrznych.
- Wszystkie badania dotyczące opracowania nowych certyfikowanych materiałów odniesienia prowadzono zgodnie z wymaganiami normy ISO 17034 [1]. W kwietniu bieżącego roku, po przeprowadzonej przez PCA ocenie, opracowane CRM-y zostały włączone do zakresu akredytacji Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN o numerze certyfikatu RM 006. Tym samym PCA potwierdziło, iż pomimo charakteru projektu badawczego, procesy przeprowadzono w zgodzie z wymogami normy ISO 17034. Konsekwencją tego potwierdzenia jest także uznanie nowych CRM-ów za spełniające wymagania dokumentacji systemowej, w tym dokumentów DA-06, obowiązującego w laboratoriach akredytowanych na zgodność z normą dotyczącą laboratoriów badawczych – ISO 17025.
- Na potrzeby prowadzonych prac badawczych podjęto próbę wytworzenia litych materiałów kalibracyjnych dla krzemu do wykorzystania w technice XRF. Odlewy wykonano w piecu indukcyjnym do przetapiania próbek o masach < 100 g z możliwością odlewania odśrodkowego SuperCast13 (Ultraflex), stosując tygle grafitowe. Zdecydowano, że wytop będzie zawierał następujące składniki: Fe, Al, Ti, Mn, Cu. Przeprowadzono trzy próbne wytopy, jednak żaden z nich nie dał zadowalających efektów, jeśli chodzi o wtapianie wymienionych pierwiastków do krzemu metalicznego w tyglach grafitowych. Prawdopodobną przyczyną było tworzenie się węglików metali w reakcji wsadu z grafitowym tygłem. Planowane jest podjęcie dalszych badań, w których zostaną sprawdzone metody ograniczenia reaktywności materiału tygla.
- Dla wytworzonych materiałów krzemowych przeprowadzono badania nad opracowaniem nowych metod przygotowania ich do analizy XRF: z dodatkiem wzorca wewnętrznego oraz techniką próbek cienkowarstwowych. Preparatykę z dodatkiem wzorca wewnętrznego (IS) sprawdzono dla pyłu krzemionkowego oraz stopu FSM. Badanie krzemu metalicznego uznano

za niecelowe, z uwagi na fakt, iż materiały tego typu zawierają duże ilości krzemu i niskie zawartości analizowanych pierwiastków, przy których zmiany wartości RMS nie wpłyną istotnie na ostateczne wyniki analiz. Jako dodatek wzorca stosowano drobnokrystaliczny węglan strontu. Próbkę mielono z dodatkiem IS oraz lepiszczem (LICOWAX). W ramach przeprowadzonych działań badano możliwość zastosowania wprowadzonego wzorca wewnętrznego do korekt efektów matrycowych oraz uziarnienia wpływających na poprawność wyników uzyskiwanych dla opracowywanych materiałów krzemowych. Porównano RMS krzywych kalibracyjnych uzyskanych na podstawie pastylek bez dodatku oraz z dodatkiem wzorca wewnętrznego (z zastosowanymi korekcjami) przy empirycznym i starannym doborze korekt. Pozytywny wpływ IS na poprawność uzyskiwanych krzywych kalibracyjnych zaobserwowano w obu gatunkach badanych materiałów. Wykazano, iż wprowadzenie węglanu strontu i wykorzystanie jego linii $K\alpha$ i $L\alpha$ do korekt efektów matrycowych pozwala na uzyskanie bardziej precyzyjnych krzywych (niższy RMS), co potwierdziło także działanie mechanizmu opisanego we wcześniejszych pracach Łukasiewicz-IMN. Technika próbek cienkowarstwowych zastosowano dla stopu FSM, gdzie oznaczano zawartość Fe, Ca, Mg, Al i Mn. W ramach prowadzonych badań dobrano odpowiednią preparatykę próbek oraz parametry pomiarowe w technice WDXRF. Kalibrację spektrometru przeprowadzono w oparciu o wzorce syntetyczne sporządzone z jednopierwiastkowych roztworów podstawowych. Opracowaną metodę poddano procesowi walidacji, tym samym potwierdzając możliwość zastosowania tej techniki do analizy pierwiastkowej próbek stopów FSM. Możliwość zastosowania w kalibracji wzorców syntetycznych jest szczególnie istotna w przypadku, gdy na rynku brak jest komercyjnie dostępnych wzorców stałych. Technika ta jest nieodpowiednia do oznaczania śladowych zawartości pierwiastków, a jej precyzja w dużej mierze zależy od czynnika ludzkiego.

- Prace wdrożeniowe przeprowadzono zgodnie z harmonogramem zamieszczonym w Indywidualnym Planie Badawczym. Tym samym w pełni wykonano założenia w obszarze wdrożenia niniejszej pracy doktorskiej.

Opracowane i wytworzone nowe certyfikowane materiały odniesienia dla trzech gatunków materiałów krzemowych: krzemu (Si-2), pyłu krzemionkowego (Si-SF-3) oraz stopu FSM (Si-FSM-4) zostały wdrożone w Centrum Chemii Analitycznej Łukasiewicz – IMN do potwierdzenia jakości w bieżących analizach wykonywanych dla klientów zewnętrznych i wewnętrznych. Podobne wdrożenie, z tym, że w zakresie kontroli własnych produktów krzemowych, wykonała firma Elkem. We wrześniu 2024 podpisano umowę pomiędzy Łukasiewicz-IMN, a Elkem, która umożliwia sprzedaż nowych CRM-ów na rynku międzynarodowym, a same materiały wprowadzono na stany magazynowe. Oferta nowych CRM-ów została zamieszczona w katalogu wzorców: www.materiały-odniesienia.pl oraz rozesłana do stałych dealerów, z którymi Instytut współpracuje od wielu lat. Tym samym, zaplanowane w ramach doktoratu wdrożenie, zostało w pełni zrealizowane.

IX. Bibliografia

- [1] Norma PN-EN ISO 17034:2017 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia
- [2] Norma PN-EN ISO 17025 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących
- [3] T. Gorewoda: Matrycowe certyfikowane materiały odniesienia – wybrane zagadnienia z perspektywy producenta, *Laboratorium* (2/2024), str. 48 - 51
- [4] <http://www.solarwaste.eu/> [dostęp online: sierpień 2024]
- [5] <http://www.silref.eu/> [dostęp online: sierpień 2024]
- [6] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/silicone-market> [dostęp online: wrzesień 2024]
- [7] Critical raw materials - European Commission (europa.eu) [dostęp online: wrzesień 2024]
- [8] Mzyk Z., Anyszkiewicz J., Matusiak H.: Analysis of alloy composition by X-ray fluorescence spectrometry using liquid and thin layer techniques with an internal standard, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2012), Volume 69, pages 44-49, doi: 10.1016/j.sab.2012.03.004
- [9] Mzyk Z., Anyszkiewicz J., Gorewoda T.: Special tablets containing cellulose binder and Sr internal standard for simplifying X-ray fluorescence analysis of powder samples, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2015), Volume 114, pages 15-19.
- [10] Maurits J.E.A. : Chapter 2.6 - Silicon Production, *Treatise on Process Metallurgy, Volume 3: Industrial Processes* (2014), pages 919-948, doi: 10.1016/B978-0-08-096988-6.00022-5
- [11] Tian F., Pang Z., Hu S., Zhang X., Wang F., Nie W., Xia X., Li G., Hsu H.Y, Xu Q., Zou X., Ji L., Lu X.: Recent Advances in Electrochemical-Based Silicon Production Technologies with Reduced Carbon Emission, *Research* (2023), Volume 6, doi: 10.34133/research.0142
- [12] Hofstetter J., Lelièvre J.F., Del Cǎnizo C., Luque A.: Acceptable contamination levels in solar grade silicon: From feedstock to solar cell, *Materials Science and Engineering: B* (2009), Volumes 159 – 160, pages: 299 – 304
- [13] Blanchette J.: A quick and reliable fusion method for silicone and ferro silicon, *International Centre for Diffraction Data* (2002), *Advances in X-ray Analysis*, Volume 45
- [14] Rietiga A. and Ackera J.: Development and validation of a new method for the precise and accurate determination of trace elements in silicon by ICP-OES in high silicon matrices, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2017), Volume 32, pages: 322-333, doi: 10.1039/C6JA00241B
- [15] Shaverina, A.V., Tsygankova, A.R. and Saprykin, A.I.: A procedure of ICP-AES analysis of silicon using microwave digestion and preconcentration, *Journal of Analytical Chemistry* (2015), 70, pages: 28–31, doi: 10.1134/S1061934815010153
- [16] Hampel J., Boldt F.M., Gerstenberg H., Hampel G., Kratz J.V., Reber S., Wiehl N.: Fast determination of impurities in metallurgical grade silicon for photovoltaics by instrumental neutron

activation analysis, *Applied radiation and isotopes* (2011), Volume 69, pages: 1365 – 1368, doi: 10.1016/j.apradiso.2011.05.024

[17] Balski M., Kipphardt H., Berger A., Meyer S. and Panne U.: Determination of impurities in solar grade silicon by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS) subsequent to matrix evaporation, *Analytical Methods* (2014), Volume 6, doi: 10.1039/c3ay41213j

[18] Di Sabatino M., Dons A. L., Hinrichs J., Arnberg L.: Determination of relative sensitivity factors for trace element analysis of solar cell silicon by fast-flow glow discharge mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Parta B* (2011), Volume 66, Issue 2, pages: 144 – 148, doi: 10.1016/j.sab.2011.01.004

[19] Di Sabatino M.: Detection limits for glow discharge mass spectrometry (GDMS) analyses of impurities in solar cell silicon, *Measurement* (2014), Volume 50, pages: 135 – 140, doi: 10.1016/j.measurement.2013.12.024

[20] Pisonero J., Krosiakova I., Günther D., Latkoczy C.: Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for direct analysis of the spatial distribution of trace elements in metallurgical-grade silicon, *Anal Bioanal Chem* (2006), Volume 386, pages: 12–20, doi: 10.1007/s00216-006-0658-0

[21] Eric R. H.: Chapter 1.10 - Production of Ferroalloys *Treatise on Process Metallurgy*, Volume 3: Industrial Processes (2014), pages 477-532, doi: 10.1016/B978-0-08-096988-6.00005-5

[22] <https://zxferroalloy.com/resource/ferro-silicon-magnesium-fesimg/> [online: czerwiec 2024]

[23] Ghali S.: A Model for FeSiMg Alloy Production by Reduction Technique, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering* (2011), Volume 10 (No.9), pages: 865-874, doi: 10.4236/jmmce.2011.109067

[24] Gasik M.: *Handbook of Ferroalloys Theory and technology*, pages: 3-4, ISBN: 978-0-08-097753-9

[25] Gouttebroze S., Marthinsen A., Kroka B., Götz A., Ott E.: Modelling of major phases formation during solidification of Ferro-Silicon-Magnesium. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (2023, Volume 1281, doi: 10.1088/1757-899X/1281/1/012052

[26] Kongkarat S., Boonyaratchinda M., Chobtham C.: Formation of Ferrosilicon Alloy at 1550 °C via Carbothermic Reduction of SiO₂ by Coal and Graphite: Implication for Rice Husk Ash Utilization, *Solid State Phenomena* (2021), Volume 315, pages: 16–24, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.315.16

[27] Buo T.V., Gray R.J., Patalsky R.M.: Reactivity and petrography of cokes for ferrosilicon and silicon production, *International Journal of Coal Geology* (2000), Volume 43, pages: 243–256, doi: 10.1016/S0166-5162(99)00062-2

[28] Kopeć G., Przeliorz R.: Usefulness of Quartzites for the Production of Ferrosilicon, *Solid State Phenomena* (2015), Volume 226, pages: 111–114, doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.226.111

- [29] Milekhine V., Onsoien M.I., Solberg J.K.; Skaland T.: Mechanical properties of FeSi (ϵ), FeSi₂ ($\zeta\alpha$) and Mg₂Si, *Intermetallics* (2002), Volume 10, pages: 743–750, doi: 10.1016/S0966-9795(02)00046-8
- [30] Moreira E.G., Vasconcellos M.B.A., Saiki M.: Instrumental neutron activation analysis applied to the determination of the chemical composition of metallic materials with study of interferences, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* (2005), Volume 264, pages: 45–50, doi: 10.1007/s10967-005-0673-1
- [31] Bao X.-B., Shi Y.-X., Zhao J., Han B., Lu N.-P.: X-ray fluorescence spectrometry for the determination of major and minor elements in ferro-silicon alloy with fusion sample preparation, *X-ray Fluorescence* (2010), Volume 30, pages: 14 – 18
- [32] Yang X.-N., Li X.-Q., Yang D.-J., Tang B.-Q.: Determination of silicon, phosphorus, manganese, aluminum, calcium and chromium in ferrosilicon by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation, *Metallurgical Analysis* (2019), Volume 39, pages: 43 - 48
- [33] Zhang D.-W., Ren J.-L., Yang M., Li K.: Determination of silicon in ferrosilicon by X-ray fluorescence spectrometry after fully-automatic sample preparation, *Boyuan* (2016), Volume 36, pages: 25 – 29, doi: 10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.009853
- [34] Kang D., Wang T., Yu Y.-J., Wang C.-Y., Bai X.: Determination of impurity elements in ferrosilicon by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Metallurgical Analysis* (2013), Volume 33, pages: 64–68
- [35] Wu Y.F., Jia Y.J., He H.H., Liu, P.: ICP-AES Determination of the Four Trace Elements (Al, Ca, P, Ti) in the Ferrosilicon, *Applied Mechanics and Materials* (2013), Volume 273, pages: 473–477, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.273.473
- [36] Chernikova I.I., Tumneva K.V., Bakaldina T.V., Ermolaeva T.N.: Improvement of Sample Preparation in ICP-AES Analysis of Ferroalloys, *Inorganic Materials* (2020), Volume 56, pages: 1384–1390, doi: 10.1134/S0020168520140034
- [37] Shiwen Z., Zhen S.: Determination of trace titanium in ferrosilicon by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Metallurgical Analysis* (2022), Volume 42, pages: 80–84, doi: 10.13228/j.boyuan.issn1000-7571.011617
- [38] Hlaváčková I., Hlaváček I.: Multi-element analysis of some high silicon content ferroalloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (1994), Volume 9, pages: 251–255, doi: 10.1039/JA9940900251
- [39] Friede B.: Microsilica – Characterization of an unique additive, Conference: International inorganic-bonded fiber composites conference (IIBCC, 2006), Sao Paulo, Brazil
- [40] Sakulich A.R.: Reinforced geopolymer composites for enhanced material greenness and durability, *Sustainable Cities and Society* (2011), Volume 1, pages: 195 – 210, doi: doi.org/10.1016/j.scs.2011.07.009
- [41] Silica Fume By Gary M. Gapinski and John Scanlon, technical paper

- [42] Rahman A., Zawad F.S., Priyom S. N.: Potential use of microsilica in concrete: a critical review, Conference: 5th International Conference on Advances in Civil Engineering (ICACE 2020) at Chittagong University of Engineering & Technology, Chattogram, Bangladesh
- [43] Lewis R., Fidjestøl P.: Microsilica as an Addition, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (2019), pages: 509 – 535, ISBN: 978-008100773-0, doi: 10.1016/B978-0-08-100773-0.00011-3
- [44] <https://www.elkem.com/products/silicon/silica-fume/> [dostęp online: wrzesień 2024]
- [45] Jiang X.-G., Lin Z., Li W.-G.: Determination of major and minor components in silica by X-ray fluorescence spectrometry, *Metallurgical Analysis* (2008), Volume 28, pages: 31 – 35, ISSN: 10007571
- [52] Desroches D., Bédard L.P., Lemieux S., Esbensen K.H.: Suitability of using a handheld XRF for quality control of quartz in an industrial setting, *Minerals Engineering* (2018), Volume 126, pages 36-43, doi: 10.1016/j.mineng.2018.06.016
- [47] Smoliński A., Stempin M., Howaniec N.: Unified method for the determination of chemical composition in different types of materials using Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation* (2020), Volume 163, doi: 10.1016/j.measurement.2020.108030
- [48] Pérez D., Rubio M., Bonalumi A., Sfragulla J., López A., Guerreschi A., Vázquez C., Gozálvez M., Luchesi M., Badini R. G., Cuffini S. L., Sphan G., Inga M., Germanier A., Servant R. E.: X-ray fluorescence analysis applied to geochemistry of quartz in Argentina, *X-Ray Spectrometry*, Volume 34, pages: 59 – 63, doi: 10.1002/xrs.761
- [49] Reus U.: Total reflection X-ray fluorescence spectrometry: matrix removal procedures for trace analysis of high-purity silicon, quartz and sulphuric acid, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (1989), Volume 44, pages: 533 – 541, doi: 10.1016/0584-8547(89)80061-8
- [50] Remya Devi P.S., Trupti A. Chavan, Ghosh M., Swain K.K.: Total reflection X-ray fluorescence analysis of high purity quartz: A bottom-up approach of uncertainty evaluation, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2021), Volume 178, doi: 10.1016/j.sab.2021.106127
- [51] Dong X., Xiong Y., Wang N., Song Z., Yang J., Qiu X., Zhu L.: Determination of trace elements in high-purity quartz samples by ICP-OES and ICP-MS: A normal-pressure digestion pretreatment method for eliminating unfavorable substrate Si, *Analytica Chimica Acta* (2020), Volume 1110, pages: 11-18, doi: 10.1016/j.aca.2020.03.006
- [52] Praca zbiorowa pod redakcją Piotra Konieczki i Jacka Namieśnika: Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 2007, ISBN 978-83-204-3255-8
- [53] JCGM 100:2008 Ewaluacja danych pomiarowych. Przewodnik wyrażania niepewności pomiaru, 2008
- [54] EA 4/16 Wytyczne EA dotyczące wyrażania niepewności w badaniach ilościowych, European co-operation for Accreditation, 2003

- [55] ISO Guide 35:2017; Guidance for Characterization and Assessment of Homogeneity and Stability. ISO: Geneva, Switzerland, 2017
- [56] ISO Guide 31:2017, Reference materials – Contents of certificates, labels and accompanying documentation
- [57] Hendawi R., Arnberg L., Di Sabatino M.: Crucibles and coatings for silicon melting and crystallization: An in-depth review of key considerations. *Progress in Materials Science* (August 2024), Volume 144, 101280, doi: 10.1016/j.pmatsci.2024.101280
- [58] Pavlinskii G. V., Smagunova A. N., Karpukova O. M., Bolormaa O., and Dorzh D.: Sources of Error in Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Error Correction Using the Internal Standard Method, *Journal of Analytical Chemistry* (2002), Volume 57, No. 3, pages: 185–193
- [59] Mzyk Z., Baranowska I., Mzyk J.: Research on grain size effect in XRF analysis of pelletized samples, *X-Ray Spectrometry* (2002), Volume 31, Issue 1, pages 39-46, doi: 10.1002/xrs.534
- [60] Takahara H.: *Rigaku Journal* (2017), Volume 33(2)
- [61] Kyotani T.: Multi-element analysis of environmental samples by X-ray fluorescence spectrometry using a simple thin-layer sample preparation technique, (Paper) Reference Section for: *Analyst* (1998), Volume 123, pages: 1813-1816, doi: 10.1039/A803706J
- [62] Jurczyk J., Sitko R., Buhl F. and Jendrzewska I.: Thin Sample in the XRF Analysis. A New Method of Preparing Microsamples, of Mono- and Polycrystals and of Silicate Rocks, *Chemical Analysis* (1999), 44, 167
- [63] Jurczyk J., Buhl F., Sitko R., Fabis M. and Czaja M.: Semimicroanalysis of Silicate Minerals by Means of XRF Thin Layer Method. Determination of Selected Chromatic Elements – V, Cr, Mn, Fe, Co. *Chemical Analysis* (1997), 42, 703
- [64] Jurczyk J., Sitko R., Zawisza B., Buhl F., Malicka E.: XRF Analysis of Microsamples of Semiconductor Type Multielement Materials by the Thin Layer Method. Determination of Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Se, Sb, Yb, *Microchimica Acta* (1999), Volume 132, pages: 41-47
- [65] Tian T., Zou D., Dai Y., Tang G.: Determination of tungsten in tantalum–tungsten alloy by X-ray fluorescence spectrometry using fusion, thin layer, and pressed powder pellet techniques, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2015), Volume 110, pages: 136-138
- [66] Ferretti M., Cesareo R., Marabelli M., Guida G.: The analysis of bronze alloys from the equestrian statue of Marco Aurelio by means of a thin sample XRF technique, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* (1989), Volume 36, pages: 194-199
- [67] Rossman M., Zaichick S., Zaichick V., Determination of Key Chemical Elements by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis in Commercially Available Infant and Toddler Formulas consumed in UK, *Nutrition and Food Technology* 2.4 (2016)
- [68] Bertin E. P.: *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, New York: Plenum Press, 1975

- [69] Marguí E., Grieken R., Fonta C., Hidalgo M., Queralt I.: Preconcentration Methods for the Analysis of Liquid Samples by X-Ray Fluorescence Techniques, *Applied Spectroscopy Reviews* (2010), Volume 45, pages: 179-205
- [70] Kaar B., Sanyal K., Misra N. L., Aggarwal S. K., Improvements in energy dispersive X-ray fluorescence detection limits with thin specimens deposited on thin transparent adhesive tape supports, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2014), Volume 101, pages: 130-133
- [71] Zawisza B., Sitko R.: Determination of trace elements in suspensions and filtrates of drinking and surface water by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2006), Volume 384, pages: 1600-1604
- [72] <https://www.rigakuedxrf.com/ultra-carry/> [dostęp online: sierpień 2024]
- [73] Marguí E., Resano M., Queralt I.: Sustainable and simple energy dispersive X-ray fluorescence method for sulfur determination at trace levels in biodiesel samples via formation of biodiesel spots on a suitable solid support, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (2019), Volume 156, pages: 7-12
- [74] Moriyama T.: Trace heavy element analysis for wastewater and river water by x-ray fluorescence spectrometry, *The Rigaku Journal* (2009), Volume 25, pages: 13-14

X. Wykaz dorobku naukowego

1. Publikacje

Autorka lub współautorka 18 publikacji z zakresu chemii analitycznej opublikowanych w artykułach i materiałach konferencyjnych.

Związane z tematem pracy doktorskiej:

- Kostrzewa, J.; Anyszkiewicz, J.; Gorewoda, T.; Jamroz, E.; Blandhol, K.; Guldhav, A.Y.; Knapik, M.; Charasińska, J.; Jakóbi-Kolon, A.; Development of New Series of Certified Reference Materials for Ferrosilicon Magnesium Alloys, Processes; 2024; 12, 1017. <https://doi.org/10.3390/pr12051017>; punktacja MNiSW: 70; IF: 2,8
- T. Gorewoda, J. Kostrzewa: Kontrola analityczna w przemyśle krzemowym – aktualne zagadnienia (Analytical control in silicon industry – current issues) – rozdział w monografii Zarządzanie i Innowacyjność: pod redakcją Miłosz Czopek, wydawnictwo FNCE, 2023, 213 – 235, ISBN: 978-83-61234-79-1;

Niezwiązane z tematem pracy doktorskiej:

- J. Anyszkiewicz, J. Kostrzewa, T. Gorewoda, J. Kalabis, K. Pęczak, I. Maj, S. Kozłowiucz, A. Hrynyszyn, M. Maleta, K. Krukowski: Development of new matrix certified reference materials for selected non-ferrous alloys – Ist part of Non-FerrousCRM project. Opracowanie nowych matrycowych certyfikowanych materiałów odniesienia dla wybranych stopów metali nieżelaznych – I część projektu Non-FerrousCRMs., Analityka Hutnicza i Przemysłowa 2022 (Hutní A Prumyslova Analytika 2022), 2 Theta Czeski Cieszyn 2022, str. 103-106, ISBN: 978-80-88279-14-3;
- E. Jamroz, J. Kostrzewa, J. Anyszkiewicz, T. Gorewoda: Thiol groups modified silica for selective solid phase extraction of As(III) ions in sulfuric acid waste prior to their determination by ICP-OES. Krzemionka modyfikowana grupami tiolowymi do selektywnej ekstrakcji w fazie stałej jonów As(III) w odpadach kwasu siarkowego przed ich oznaczeniem metodą ICP-OES, Analityka Hutnicza i Przemysłowa 2022 (Hutní A Prumyslova Analytika 2022), 2 Theta Czeski Cieszyn 2022, str.90-92, ISBN: 978-80-88279-14-3;
- J. Kostrzewa, J. Anyszkiewicz, E. Jamroz, T. Gorewoda, J. Charasińska, A. Jakóbi-Kolon, K. Blandhol, A. Y. Guldhav: Różne sposoby preparatyki próbek mikrokrzemionki do pomiarów techniką XRF oraz ICP-OES. Various methods of preparation of microsilica samples for XRF and ICP-OES measurements Analityka Hutnicza i Przemysłowa 2022 (Hutní A Prumyslova Analytika 2022), 2 Theta Czeski Cieszyn 2022, str. 77-81, ISBN: 978-80-88279-14-3;
- T. Gorewoda, J. Kostrzewa, J. Anyszkiewicz, E. Jamroz, M. Wolska, M. Kubiczek, B. Czawa, M. Morito, B. Cwolek, S. Kulawik, E. Szymańska, B. Augustyn, K. Wańczyk, M. Wawrylak: The REFROHS project – Ist part: Development and preliminary assessment of materials for new certified reference materials for analysis of samples covered by RoHS directive. Projekt REFROHS – Część I: Opracowanie i wstępna ocena materiałów kandydackich na nowe certyfikowane materiały odniesienia dla analizy próbek objętych dyrektywą RoHS, Analityka Hutnicza i Przemysłowa 2022 (Hutní A Prumyslova Analytika 2022), 2 Theta Czeski Cieszyn 2022, str. 96-102, ISBN: 978-80-88279-14-3;

- T. Gorewoda J. Anyszkiewicz, J. Charasińska, Z. Mzyk, B. Bolibrzuch, J. Kostrzewa, M. Knapik, S. Kozłowicz, A. Hrynyszyn, I. Maj, M. Grzegorzczak, M. Wolska, A. Czech, E. Jamroz, M. Jadwiński, B. Cwolek: The Challenges of analytical chemistry – keeping up with changes in the copper industry, monografia Innovation in the Copper Industry, 2022, Wydawnictwo Naukowe FNCE, ISBN 978-83-61234-79-1, s.54-71;
- J. Kostrzewa, B. Bolibrzuch, T. Gorewoda, J. Anyszkiewicz: Zinc Certified Reference Materials – production of a standard with a planned composition, Proceedings of EMC 2021, 2021, GDMB, s. 1107-1119, ISBN 978-3-940276-96-4;
- E. Jamroz, J. Kostrzewa, J. Anyszkiewicz, T. Gorewoda: Zbadanie możliwości zastosowania modyfikowanej krzemionki do zateżania i specjacji arsenu w wybranych materiałach przemysłu metali nieżelaznych, Badania i Rowój Młodych Naukowców w Polsce Chemia – procesy, materiały i polimery, wyd. Młodzi Naukowcy, Poznań 2021, ISBN 978-83-66392-91-5, 37-46;
- T. Gorewoda, Z. Mzyk, J. Anyszkiewicz K. Bilewska, A. Cybulski, J. Gołębiowska-Kurzawska, M. Knapik, J. Kostrzewa, M. Grzegorzczak, Sz. Malara: Microstructural effect limitation in the analysis of SnAg, SnBi and SnIn lead-free solders by wavelength dispersion X-ray spectrometry, Journal of Analytical Chemistry, 2020, 75, 56-62;
- J. Kostrzewa, B. Bolibrzuch: Walidacja metody analizowania stopów gatunku S-Sn99Cu1, S-Sn98Cu1Ag techniką optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w iskrze niskowoltowej (spark-OES). Ocena zgodności opracowanych dwóch serii CRM dla stopów ekologicznych serii LB i LC i pojedynczych LC6 i LC7 z komercyjnie dostępnymi certyfikowanymi materiałami odniesienia - Validation of method for analyzing S-Sn99Cu1, S-Sn98Cu1Ag alloys by optical emission spectrometry with low voltage spark excitation source (spark-OES). Traceability assessment of two developed series of CRMs: LB and LC for ecological alloys and individual LC6 and LC7 with commercially available certified reference materials, Analityka Hutnicza i Przemysłowa, 2019, str. 43-45, ISBN: 978-80-88279-00-6;
- J. Anyszkiewicz, T. Gorewoda, J. Kostrzewa, A. Czech: Analysis of tin based solders using wavelength and energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry, Analityka Hutnicza i Przemysłowa, 2019, str. 43-45, ISBN: 978-80-88279-00-6;
- J. Kostrzewa, J. Anyszkiewicz, T. Gorewoda: Wytworzenie i opracowanie serii certyfikowanych materiałów odniesienia dla stopu Bi58Sn42 (Development of series of certified reference materials for Bi58Sn42 alloy), Referenční Materiály A Mezilaboratorní Porovnávání Zkoušek VII, 2Theta, Český Těšín 2018, str. 22-23, ISBN: 978-80-86380-98-8;
- J. Kostrzewa, B. Bolibrzuch, B. Cwolek: Various grades of certified reference materials based on zinc produced in recent years at the Institute of Non-Ferrous Metals (Różne gatunki certyfikowanych materiałów odniesienia na bazie cynku wytworzone w ostatnich latach w Instytucie Metali Nieżelaznych) HUTNÍCKA A PRIEMYSELNÁ ANALYTIKA 2018, Ružomberok 2018, str. 72-77, ISBN: 978-80-86380-93-3;
- J. Anyszkiewicz, T. Gorewoda, J. Kostrzewa, A. Czech: Fast method for rhenium determination in ammonium perrhenate by X-ray fluorescence spectrometry using thin layer technique, Analityka Hutnicza i Przemysłowa, 2018, str. 9-12, ISBN: 978-80-86380-93-3;
- T. Gorewoda, Z. Mzyk, J. Anyszkiewicz, K. Bilewska, A. Cybulski, Sz. Malara, J. Gołębiowska-Kurzawska, M. Knapik, J. Kostrzewa, M. Grzegorzczak: Novel sample treatment procedures for the determination of phosphorus in Cu-based alloys using X-ray fluorescence spectrometry to solve the microstructural effect issue, X-Ray Spectrometry, 2017, 46, 554-562;

- T. Gorewoda, J. Anyszkiewicz, Z. Mzyk, S. Malara, K. Bilewska, A. Cybulski, J. Gołębiewska-Kurzawska, J. Kostrzewa, M. Knapik, M. Grzegorzczak: Komplementarne procedury analityczne dla stopów lutowniczych typu SnPb na zgodność składu z normą ISO 9453:2014 The complementary analytical procedures for SnPb solders for their compliance with the ISO 9453:2014 standard, Hutnícka A Priemyselná Analytika 2017, str. 31-38, ISBN: 978-80-86380-85-8;
- B. Bolibrzuch, E. Müller, J. Kostrzewa, B. Cwolek: Certyfikowane materiały odniesienia dla przemysłu metali nieżelaznych wytworzone w ostatnich latach w Instytucie Metali Nieżelaznych – The certified reference materials for non-ferrous industry produced in recent years in the Institute of Non-Ferrous Metals, Hutnícka A Priemyselná Analytika 2017, str., ISBN: 978-80-86380-85-8;
- B. Cwolek, E. Müller, B. Bolibrzuch, Ł. Wierzbicki, J. Kulasa, S. Malara, B. Juszczak, W. Malec, J. Gałeczka (Kostrzewa), Certyfikowane materiały odniesienia dla nowych gatunków stopów ekologicznych; s. 1 -6 XL Szkoła Inżynierii Materiałowej, 24-27 IX 2012 r., Kraków.

2. Patenty

Współautor 9 patentów oraz 1 zgłoszenia patentowego, dotyczących wytwarzania certyfikowanych materiałów odniesienia.

Niezwiązane z tematem pracy doktorskiej:

- Zgłoszenie patentowe P.448490 z dn. 7.05.2024 – J. Kalabis, B. Cwolek, J. Anyszkiewicz, J. Kostrzewa: Sposób wytwarzania materiałów przeznaczonych na certyfikowane materiały odniesienia (CRM) do badania stopów na bazie miedzi pochodzących z recyklingu;
- Zgłoszenie patentowe P.448491 z dn. 06.05.2024 – J. Kalabis, B. Cwolek, J. Anyszkiewicz, J. Kostrzewa: Sposób wytwarzania materiałów przeznaczonych na certyfikowane materiały odniesienia (CRM) do badania stopów na bazie cynku
- Zgłoszenie patentowe P.441412 z dn. 07.06.2022 – B.Cwolek, T. Gorewoda, D. Kołacz, A. Brudny, J. Kostrzewa, J. Anyszkiewicz, A. Hury, E. Jamroz: Sposób wytwarzania jednorodnych materiałów na certyfikowane materiały odniesienia przeznaczone do spektralnego oznaczania zawartości rtęci, chromu, kadmu i ołowiu w cynku;
- Patent nr P.237932 z dn. 14.06.2021 – B. Cwolek, B. Bolibrzuch, J. Kostrzewa: Sposób wytwarzania materiałów odniesienia dla cynku;
- Patent nr P.236215 z dn. 28.12.2020 – B. Cwolek, B. Bolibrzuch, J. Kostrzewa: Sposób wytwarzania certyfikowanych materiałów odniesienia dla stopów cynku z aluminium ZnAl₈Cu₁ i ZnAl₁₂Cu₁;
- Patent nr P.419252 z dn. 09.08.2019 – A. Cybulski, T. Gorewoda, J. Anyszkiewicz, J. Kostrzewa et al.: Sposób otrzymania jednorodnych materiałów odniesienia dla stopów lutowniczych bezołowiowych cynowo –bizmutowych;
- Patent nr P.410962 z dn. 21.11.2019 – A. Cybulski, T. Gorewoda, J. Anyszkiewicz, J. Kostrzewa et al.: Sposób otrzymania materiałów odniesienia dla stopów lutowniczych bezołowiowych cynowo – indowych;
- Patent nr 230469 z dn. 07.11.2018 – B. Cwolek, B. Bolibrzuch, Ł. Wierzbicki, Sz. Malara, J. Kostrzewa; Sposób wytwarzania materiałów odniesienia dla spoiw bezołowiowych na bazie cyny;

- Patent nr 229444 z dn. 05.07.2018 – A. Cybulski, T. Gorewoda, J. Anyszkiewicz, J. Gałeczka; Sposób otrzymywania materiałów odniesienia dla stopów lutowniczych cynowo – cynkowych;
- Patent nr 225822 z dn. 31.05.2017 – B. Cwolek, B. Bolibrzuch, J. Kostrzewa; Sposób wytwarzania materiałów odniesienia dla mosiądzów;
- Patent nr 222155 z dn. 26.08.2016 – B. Cwolek, E. Muller, B. Bolibrzuch, J. Kostrzewa; Sposób wytwarzania materiałów odniesienia dla spoiw bezołowiowych na bazie cyny o zawartości Cu 1,5÷4,5%;
- Patent nr 222156 z dn. 26.08.2016 – B. Cwolek, E. Muller, B. Bolibrzuch, J. Kostrzewa; Sposób wytwarzania certyfikowanych materiałów odniesienia do spektralnej analizy ołowiu antymonowego o zawartości antymonu od 2,5% do 9,2%.

3. Projekty

Współautorka w 9 pracach badawczych finansowanych z państwowych i międzynarodowych programów badawczych, ponad 30 pracach badawczych statutowych IMN i Łukasiewicz-IMN oraz w pracach badawczych zleconych bezpośrednio z przemysłu.

Wybrane projekty i prace badawcze:

Związane z tematem pracy doktorskiej:

- 2020 – 2023 SilRef Development of reference materials for silicon industry – improvement of quality assurance – współautor (kierownik 2 zadań badawczych);

Niezwiązane z tematem pracy doktorskiej:

- 2020 – 2023 Opracowanie, wytworzenie i atestacja nowych matrycowych certyfikowanych materiałów odniesienia dla wybranych stopów metali nieżelaznych (NonFerrousCRMs | LIDER) – współautor, członek zespołu naukowego;
- 2020 – 2022 Wytworzenie materiałów wzorcowych niezbędnych w analizie urządzeń elektronicznych i elektrycznych wprowadzanych na rynek UE regulowany dyrektywą RoHS (REFROHS | Dotacja celowa) – współautor, koordynator w zakresie CRM
- 2022 Weryfikacja opracowanych metod analizy składu materiałów krzemowych, praca statutowa Ł-IMN, sprawozdanie Ł-IMN nr 8342/G/2022 – autor;
- 2020 – 2023 Innowacyjna technologia odzysku germanu z odpadów polskiego hutnictwa cynku (InTeGer | LIDER) – współautor, członek zespołu naukowego;
- 2020 Opracowanie certyfikowanego materiału odniesienia miedzi z atestowaną zawartością siarki na niskim poziomie, praca statutowa Ł-IMN – współautor;
- 2020 System zarządzania w Zakładzie Chemii Analitycznej - doskonalenie i integracja ISO/IEC 17025 z ISO 17034, praca statutowa Ł-IMN – współautor;
- 2020 Certyfikacja materiału odlanego z przeznaczeniem na serię certyfikowanych materiałów odniesienia do analizowania stopów wstępnych na bazie cynku, praca statutowa Ł-IMN – autor;
- 2019 Klasyfikacja materiału odlanego na certyfikowane materiały odniesienia do analizowania stopów wstępnych na bazie cynku, praca statutowa Ł-IMN – autor;
- 2019 Utrzymywanie i rozwój Systemu Zarządzania Zakładu NL zgodnego z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2005” – praca statutowa Ł-IMN – współautor;

- 2018 – 2019 Opracowanie systemu jakości wytwarzania certyfikowanych materiałów odniesienia w kontekście normy PN-EN ISO 17034 i wymagań Polskiego Centrum Akredytacji, praca statutowa Ł-IMN – współautor;
- 2018: Wytworzenie 5 wzorców ołowiu dla Działu JP-2 na Wydziale Badań Jakości WBJ-2 – współautor;
- 2018 Standaryzacja sposobu preparatyki próbek proszkowych materiałów pochodzących z przemysłu miedziowego oraz cynkowo-ołowiowego przeznaczonych do analizy ilościowej metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej, praca statutowa IMN – autor;
- 2017 – 2018 Opracowanie dwóch serii certyfikowanych materiałów odniesienia dla miedzi stopowej: magnezowej oraz srebrowej, praca statutowa IMN – autor;
- 2017 – 2018 Opracowanie i wytworzenie serii certyfikowanych materiałów odniesienia dla stopu gatunku Bi58Sn42 przeznaczonej do kalibracji aparatury spektralnej, praca statutowa IMN – współautor;
- 2016 – 2017 Opracowanie serii certyfikowanych materiałów odniesienia dla cynku z podwyższoną zawartością Cu i Ti, praca statutowa IMN – współautor;
- 2015 – 2016 Opracowanie certyfikowanych materiałów srebra o różnym stopniu czystości, praca statutowa IMN – współautor;
- 2015 – 2019 Next generation urban mining Automated Disassembly, separation and Recovery of valuable materials from electronic equipment ADIR, projekt nr 680449 w ramach programu Horizon2020 - EU.2.1.5. - Advanced manufacturing and processing (European Commission) – współautor;
- 2014 – 2016: Badania nad metodami preparatyki próbek wybranych spoiw i opracowanie procedur analitycznych pozwalających na ich szybką i poprawną analizę metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej, LIDER/010/438/L-4/12/NCBR/2013 (NCBiR) – współautor;
- 2014 – 2015 Opracowanie serii certyfikowanych materiałów odniesienia dla dwóch gatunków stopów cynku ZA8 i ZA12 przeznaczonej do kalibracji aparatury spektralnej, praca statutowa IMN – współautor;
- 2014 Walidacja metod oznaczania Cu, Ag i Pb techniką ICP OES na spektrometrze ULTIMA 2, praca statutowa IMN, sprawozdanie IMN nr 7329/14 – autor;
- Modernizacja systemu opracowywania, wytwarzania i dystrybucji certyfikowanych materiałów odniesienia – sprawozdanie IMN nr 7326/14; 2014 - praca statutowa IMN – współautor;
- 2013 Opracowanie serii certyfikowanych materiałów odniesienia dla dwóch gatunków mosiądzów CW710R i CW713R przeznaczonej do kalibracji aparatury spektralnej, praca statutowa IMN, sprawozdanie IMN nr 7190/13 – współautor;
- 2012 – 2015 Opracowanie i wytworzenie bazy materiałów odniesienia dla zapewnienia kontroli analiz materiałów flotacyjnych i geologicznych techniką XRF po przygotowaniu pastylek na automatycznej linii. Opracowanie nowej metody preparatyki pastylek umożliwiającej kontrolę i korekcję efektu matrycowego uziarnienia, INNOTECH-K2/IN2/54/182807/NCBR/13 (NCBiR) – współautor;
- 2012 – 2015 Serie spektralnych certyfikowanych materiałów odniesienia dla nowych gatunków stopów ekologicznych, Projekt nr POIG.01.03.01-00-015/09 „Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania” – współautor;

- 2012-2014 Kompleksowe przygotowanie bazy wzorcowej celem zapewnienia kontroli analitycznej składu chemicznego dla nowych gatunków ołowiu akumulatorowego, Projekt nr POIG.01.03.01-00-086/09-01 „Zaawansowane technologie wytwarzania materiałów funkcjonalnych do przewodzenia, przetwarzania, magazynowania energii” – współautor;
- 2012 Opracowanie metod oznaczania pierwiastków ziem rzadkich – praca statutowa IMN – autor.

4. Konferencje i seminaria

Autorka i współautorka ponad 30 prezentacji konferencyjnych w formie wykładów lub posterów na konferencjach krajowych i międzynarodowych. Autorka licznych wykładów z zakresu certyfikowanych materiałów odniesienia wygłoszonych na zaproszenie organizatorów konferencji lub seminariów szkoleniowych.

Wybrane prezentacje na konferencjach krajowych i międzynarodowych:

Związane z tematem pracy doktorskiej:

- European Symposium on Analytical Spectrometry (ESAS), 24 – 27.06.2024 r., Warszawa, wygłoszono referat pt.: Advantages and disadvantages of different sample preparation methods for ferrosilicon magnesium alloy analysis using X-ray fluorescence spectrometry;
- Analityka Hutnicza i Przemysłowa, 17 – 18.04.2024 r., Gliwice, wygłoszono referat pt.: New certified reference materials for silicon materials – summary of the SILREF project;
- Analityka Hutnicza i Przemysłowa, 24 – 26.04.2023 r. Ustroń Polska, wygłoszono referat pt.: Thin Layer Technique as an Independent Method for XRF Analysis of Magnesium Ferrosilicon Alloys (FSM);
- Konwersatorium Spektrometrii Atomowej (KOSAT), 11-13.09.2023 r., wygłoszono referat pt.: Preparatyka próbek stopu żelazokrzemu magnezowego (FSM) z wykorzystaniem techniki próbek cienkowarstwowych i ich pomiar techniką XRF;
- The Norwegian X-ray Conference, 05 – 07.09.2022 r., Fevik, Norwegia, został zaprezentowany poster: Various methods of preparation of microsilica samples for XRF and ICP-OES measurements;
- Analityka Hutnicza i Przemysłowa, 25 – 27.04.2022 r., Lednice Czechy, wygłoszono referat: Various methods of preparation of microsilica samples for XRF and ICP-OES measurements;
- Konwersatorium Spektrometrii Atomowej KOSAT: XVI Konwersatorium Absorpcji Atomowej XI Konwersatorium Optycznej Spektrometrii Emisyjnej VIII Konwersatorium Spektrometrii Mas III Konwersatorium Rentgenowskiej Spektrometrii Fluorescencyjnej, 6-8.09.2021 r., Białystok, przedstawiono komunikat: Certyfikowane materiały odniesienia dla przemysłu krzemowego – pierwszy etap projektu SilRef.

Niezwiązane z tematem pracy doktorskiej:

- Szkoły i warsztaty z zakresu fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej, 10.09.2024 r., Gliwice, wygłoszono referat pt.: Porównanie metod preparatyki próbek dla materiałów proszkowych na przykładzie materiałów krzemowych;
- Szkoły i Warsztaty z zakresu: dyfrakcja rentgenowska XRD, Spektrometria rentgenowska XRF, Spektrometria Emisyjna OES, GDOES, LIBS, 16 – 19.10.2023 r. Węgierska Górką, wygłoszono

referaty: Preparatyka próbek: metale, Certyfikowane materiały odniesienia w technice XRF oraz Wprowadzenie do techniki ICP-OES;

- Seminarium „Spektrometria i dyfrakcja rentgenowska w teorii i praktyce”, 12-14.26.2023 r., Łask k. Łodzi, wygłoszono referat pt. Materiały do kalibrowania i sprawdzania analiz XRF;
- Szkoły i Warsztaty z zakresu fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej, 12.09.2022 r., Gliwice, wygłoszono referat: Materiały do kalibrowania i sprawdzania analiz XRF. Organizowane przez firmę TESTECHEM, Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych oraz Łukasiewicz - Instytut Metalurgii Żelaza;
- Szkoły i Warsztaty XRD, XRF, ICP-OES, 18 – 21.10.2021 r., Ustroń, wygłoszono referat: Zastosowanie techniki ICP-OES w analizie materiałów przemysłowych. Organizowane przez firmę TESTECHEM, Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych oraz Łukasiewicz - Instytut Metalurgii Żelaza;
- European Metallurgical Conference EMC, 27 – 30 czerwiec 2021, wygłoszono referat: Zinc Certified Reference Materials – production of standard with planned composition;
- Materiały referencyjne i porównania międzylaboratoryjne, 5 – 7 listopad 2018, Lednice, wygłoszono referat: Development of series of certified reference materials for Bi58Sn42 alloy, dotyczący wytworzenia i opracowania serii certyfikowanych materiałów odniesienia dla stopu lutowicznego gat. Bi58Sn42 – LD ;
- Analityka Hutnicza i Przemysłowa, 16 – 19 kwiecień 2018, Ružomberok, wygłoszono referat: Various grades of certified reference materials based on zinc produced in recent years at the Institute of Non-Ferrous Metals;
- European Symposium on Atomic Spectrometry ESAS 2014 & 15th Czech - Slovak Spectroscopic Conference, 16 – 21 marzec, 2014, Praga, zaprezentowano poster: Eco-friendly alloys – Tin-based spectral certified reference;
- EUROANALYSIS – XVII Europejska Konferencja Chemii Analitycznej, 25 – 29 sierpień 2013, Warszawa, zaprezentowano poster: Tin-based spectral certified reference materials – eco-friendly alloys.

5. Nagrody i wyróżnienia

- Wyróżnienie "Marka - Śląskie" 2024 w kategorii produkt za certyfikowane materiały odniesienia dla stopów metali nieżelaznych obejmujących różne klasy złomów miedzi, wysokiej czystości ołowiu oraz nowoczesnego stopu cynku oraz dla proszków materiałów krzemowych: krzemu metalicznego, stopu żelazokrzemu magnezowego oraz pyłu krzemionkowego, wrzesień 2024;
- Nominacja do Polskiego Godła Promocyjnego "Teraz Polska" w XXVII Edycji Konkursu dla Przedsiębiorstw Innowacyjnych za nowe certyfikowane materiały odniesienia dla stopów metali nieżelaznych;
- EKO Nagroda za najlepszy ekologiczny wynalazek: Certyfikowane materiały odniesienia dla recyklingu, maj 2024 (autor wynalazku);
- 17th International Invention and Innovation Contest INTARG 2024: złoty medal za wynalazek: Certyfikowane materiały odniesienia dla recyklingu, maj 2024 (autor wynalazku);
- III miejsce za pracę badawczo-rozwojową pt. Materiały kalibracyjne dla materiałów analizowanych na Wydziale Metali Szlachetnych Oddział Huta Miedzi „Głogów”: selen techniczny, szlam złota po ługowaniu, srebro cementacyjne z Zakładu B dla Wydziału Badań

- Jakości Głogów – WBJ-1 oraz certyfikowane materiały odniesienia dla Wydziału Kontroli Jakości „Polkowice-Sierszowice” – WKJ-4, maj 2024 (członek grupy badawczej – współautor);
- Nagroda Grand Prix w Międzynarodowym Konkursie Wynalazków i Innowacji Prix Eiffel za projekt Materiały wzorcowe niezbędne w analizie urządzeń elektronicznych i elektrycznych wprowadzanych na rynek UE regulowany dyrektywą RoHS, listopad 2023 (członek grupy badawczej – współautor);
 - Srebrny Laur Innowacyjności 2022/2023 za projekt Materiały wzorcowe niezbędne w analizie urządzeń elektronicznych i elektrycznych wprowadzanych na rynek UE regulowany dyrektywą RoHS, październik 2023 (członek grupy badawczej – współautor);
 - Wyróżnienie „Marka Śląska” w kategorii Produkt za projekt Materiały wzorcowe niezbędne w analizie urządzeń elektronicznych i elektrycznych wprowadzanych na rynek UE regulowany dyrektywą RoHS, wrzesień 2023 (członek grupy badawczej – współautor);
 - III miejsce w Konkursie na najlepszy wynalazek pracowników IMN w 2018 roku za patent pt.: Sposób otrzymywania materiałów odniesienia dla stopów lutowanych cynowo-cynkowych, nr zgłoszenia patentowego – P.229444, maj 2019 (członek grupy badawczej – współautor);
 - International Invention and Innovation Show INTARG POLAND – B. Cwolek, B. Bolibrzuch, J. Kostrzewa: Certyfikowane materiały odniesienia dla cynku oraz dla stopów cynku w gatunku ZA8 i ZA12, srebrny medal, 2018 (członek grupy badawczej – współautor);
 - II miejsce w Konkursie na Najlepszą Pracę Badawczo-Rozwojową pracowników IMN w 2016 roku za pracę pt. Badania nad metodami preparatyki próbek wybranych spoiw i opracowanie procedur analitycznych pozwalających na ich szybką i poprawną analizę metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej, maj 2017 (członek grupy badawczej – współautor).

6. Inne aktywności

Prowadzenie szkolenia z zakresu optycznej spektrometrii emisyjnej (ICP-OES) oraz fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej (XRF), a także w zakresie certyfikowanych materiałów odniesienia (udział w seminariach szkoleniowych firm Bruker, Testchem, Malvern Panalytical na zaproszenie organizatorów).

2011 – obecnie Członek Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Metali Nieżelaznych.

Uczestnik programu integracji młodych naukowców z międzynarodowym przemysłem metalurgicznym zorganizowanym przez europejskie stowarzyszenie Prometia Tech Tour (Szwecja, 2022 r.), w ramach którego odwiedzono takie jednostki jak: Malmberget Iron Ore Mine, Boliden open pit copper mine, SWERIM, Lulea University of Technology, Northvolt Battery Factory, Boliden Rönnskär.