

Procedury przygotowania materiałów odniesienia



Ważne dokumenty

PN-EN ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących

ISO Guide 34:2009 „General requirements for the competence of reference material producers”

ILAC-G12:2000 „Guidelines for the requirements for the competence of reference material producers”

ISO Guide 35:2006 „Reference materials – General and statistical principles for certification”

PKN Przewodnik ISO 31 „Treść certyfikatów materiałów odniesienia”

ISO Guide 31: 2000 „Reference materials – content of certificates and labels”

Ważne dokumenty

ISO Guide 30:1992 „Terms and definitions used in connection with reference materials”

PKN-ISO/IEC Guide 99:2010 „Międzynarodowy słownik metrologii: Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM)”

ISO Guide 32:1997 „Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials”

ISO Guide 33:2000 „Uses of certified reference materials”

ILAC-P10:2002 „Polityka ILAC dotycząca spójności pomiarowej wyników pomiarów”

PCA DA-06:2015 „Polityka PCA dotycząca zapewnienie spójności pomiarowej”

Wzorzec pomiarowy:

Realizacja definicji danej **wielkości** o zadeklarowanej **wartości wielkości**, której towarzyszy związana z nią **niepewność pomiaru**; realizacja ta służy jako odniesienie

Przykład 5 Zbiór roztworów referencyjnych kortizolu w surowicy ludzkiej o ustalonej, dla każdego roztworu, certyfikowanej wartości wielkości i niepewności pomiaru

Przykład 6 Materiał odniesienia przenoszący wartość wielkości stężenia masowego 10 różnych białek wraz z odpowiadającymi im niepewnościami pomiaru.

Wzorzec pomiarowy pierwotny:

Wzorzec pomiarowy ustanowiony przy użyciu **procedury pomiarowej odniesienia podstawowej**, albo wykonany jako artefakt i wybrany na mocy konwencji

Przykład 1 wzorzec pomiarowy pierwotny stężenia liczności substancji sporządzony poprzez rozpuszczenie znanej ilości substancji składnika chemicznego w znanej ilości roztworu

VIM 5.4

Czy łatwo jest zapewnić spójność pomiarów chemicznych?

① Określenie wartości mierzonej

② Wybór odpowiednich:

- procedury pomiarowej; - równania modelowego

③ Wykazanie (poprzez walidację) poprawności:

- Wybranych warunków pomiarowych; - równania modelowego

④ Wykazanie spójności pomiarowej:

- wybór odpowiedniego wzorce; - kalibracja za pomocą wzorców

⑤ Wyznaczenie niepewności

5.6.2.1 Wzorcowanie (5.6.2.2 Badanie)

5.6.2.1.2 (5.6.2.2)

Istnieją pewne wzorcowania, które obecnie nie mogą być wykonane ściśle w jednostkach SI. W tych przypadkach wzorcowanie powinno zapewnić zaufanie do pomiarów poprzez ustalenie powiązań z odpowiednimi wzorcami jednostek miar, na przykład w następujący sposób:

- wykorzystywanie **certyfikowanych materiałów odniesienia** dostarczonych przez kompetentnego dostawcę, aby zapewnić wiarygodne fizyczne lub chemiczne charakterystyki materiału;
 - wykorzystywanie **ustalonych metod** i/lub uzgodnionych wzorców, które są jednoznacznie opisane i przyjęte przez wszystkie uczestniczące strony.
- Wymaga się, kiedy to możliwe, uczestnictwa w odpowiednich programach **porównań międzylaboratoryjnych**.
-

5.6.3 Wzorce odniesienia i materiały odniesienia

Wzorce odniesienia powinny być wzorcowane przez jednostkę, która może zapewnić spójność pomiarową. Takie wzorce odniesienia przechowywane w laboratorium powinny być wykorzystywane tylko do wzorcowania i w żadnym innym celu (*chyba że można wykazać, iż użycie do celu innego aniżeli wzorcowanie nie wpłynie na ich wiarygodność jako wzorców odniesienia*).

Materiały odniesienia powinny mieć, jeżeli to możliwe, powiązanie z jednostkami miar SI lub z certyfikowanymi materiałami odniesienia. (*Wewnętrzne materiały odniesienia należy sprawdzać w takim zakresie, jaki jest technicznie i ekonomicznie uzasadniony*).

W pomiarach chemicznych **RM** oraz **CRM** pełnią rolę podobną do **wzorców jednostek międzynarodowego układu miar**.

Umożliwiają przeniesienie wartości danej właściwości (np. zawartości pierwiastka w danej matrycy) pomiędzy różnymi laboratoriami i niezależne odtworzenie jej w różnych ośrodkach.

spójność pomiarów chemicznych

Stosowanie CRM to narzędzie:

- Oceny nowych metod analitycznych;
 - Porównywanie różnych metod;
 - Porównywanie kompetencji laboratoriów;
 - Sprawdzenie kompetencji laboratoriów
-

Realizacja spójności pomiarowej w pomiarach chemicznych

- **Czyste wzorce kalibracyjne**
(*roztwór wzorcowy Pb do pomiarów AAS*)
 - **Matrycowe substancje odniesienia (C)RM**
(*cholesterol w surowicy krwi*)
-

Materiał odniesienia (RM):

Materiał dostatecznie jednorodny i stabilny, jeśli chodzi o określone właściwości, które przyjęto jako odpowiedni do zamierzonego jego wykorzystania w **pomiarach** lub przy badaniach **cech nominalnych**

Uwaga 2: materiały odniesienia z przyporządkowaną **wartością wielkości** lub bez mogą zostać wykorzystane do kontroli **precyzji pomiaru**, podczas, gdy jedynie materiały odniesienia z przyporządkowanymi wartościami wielkości mogą być wykorzystane przy **wzorcowaniu** lub kontroli **poprawności pomiaru**.

VIM 5.13

Certyfikowany materiał odniesienia (CRM):

Materiał odniesienia, któremu towarzyszy dokumentacja wystawiona przez miarodajną instytucję i podającą jedną lub więcej wartości określonej właściwości wraz ze związanymi z nimi niepewnościami i spójnością, przy użyciu zwalidowanych procedur.

Uwaga 2: procedury wytwarzania i certyfikacji certyfikowanych materiałów odniesienia są podane np. w ISO Guide 34 i ISO Guide 35.

VIM 5.14

Spójność pomiarowa:

‘Właściwość wyniku pomiaru, przy której wynik może być związany z odniesieniem poprzez udokumentowany, nieprzerwano łańcuch wzorcowań, z których każde wnosi swój udział do niepewności pomiaru.

VIM 2.41

Wartość mierzona „Measurand”

- **Operacyjna wartość mierzona:** wielkość, którą mierzymy
 - **Niezależna (?)** od procedury pomiarowej
(np. „całkowita” zawartość Pb w glebie)
 - **Zależna** od procedury, tzn. zdefiniowana operacyjnie
(np. zawartość Pb w glebie po ekstrakcji wodą królewską w temp. 80°C przez 24h)
-

Parametry analityczne procedury pomiarowej (ilościowe):

- ✓ zakres roboczy (liniowy)
- ✓ granica wykrywalności & oznaczalności
- ✓ czułość

Właściwości wyniku otrzymanego zgodnie z wybraną procedurą analityczną

- ✓ **spójność pomiarowa**
 - ✓ niepewność wyniku, obejmująca między innymi:
 - odzysk
 - odporność
 - selektywność
 - specyficzność
 - powtarzalność
 - odtwarzalność
-

Przygotowanie materiałów odniesienia !

- Wiedza i infrastruktura

Dotyczy procesu przygotowania substancji w odpowiedniej formie, szczególnie przy materiałach matrycowych

przykładowo:

*Przygotowanie 5000 opakowań tkanki rybnej do pomiarów zawartości rtęci. Materiał musi mieć zadowalającą **homogenność** oraz **stabilność**.*

Całościowy proces obejmujący:

- prawidłowe przygotowanie materiału,
- charakterystykę **dokładności i spójności pomiarowej**

w którym

wszystkie składniki niepewności oznaczenia “próbki dostarczonej do użytkownika” powinny być odpowiednio opisane zgodnie z Przewodnikiem ISO Niepewność Pomiarów (GUM)

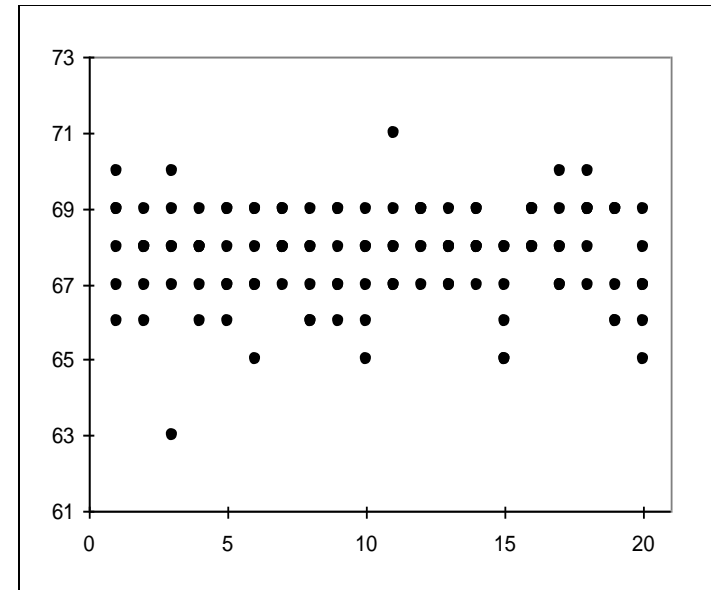
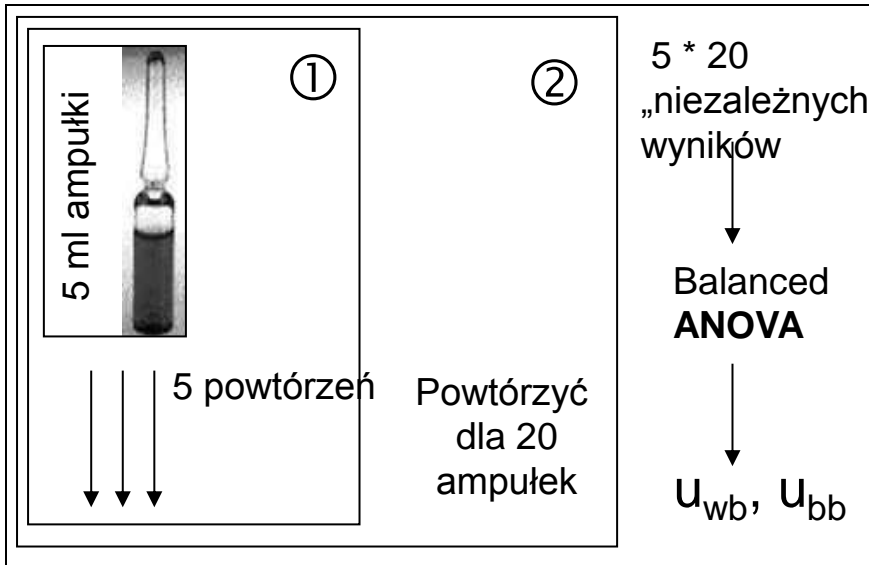
- wykazanie jego **jednorodności i stabilności /trwałości**

Zgodnie z ISO 34 / 35

Budżet niepewności CRMs

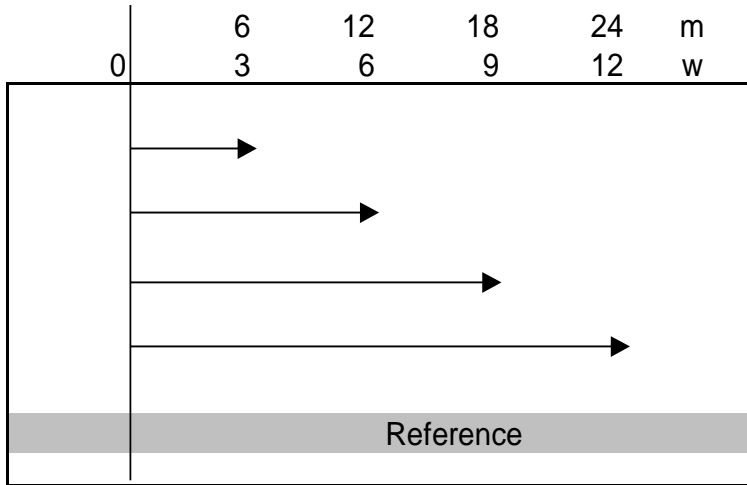
- Jednorodność
 - Stabilność / trwałość
 - Wyznaczanie wartości odniesienia i niepewności
-

Jednorodność CRM względem danego składnika

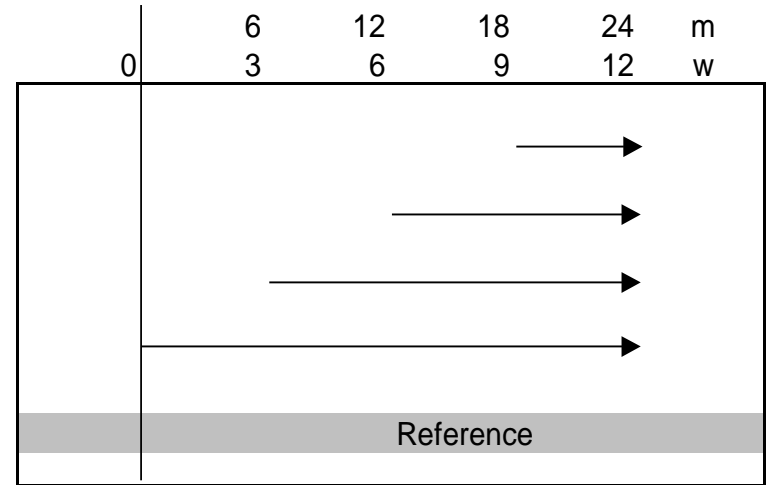


Wkład jednorodności CRM do budżetu niepewności

Stabilność/ trwałość względem danego składnika



-20°C
+04°C
+18°C
+40°C

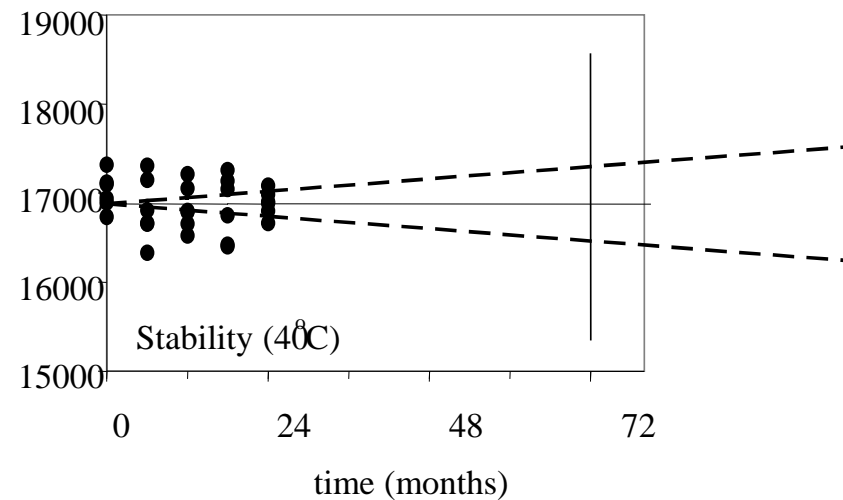


Klasyczny

Isochroniczny (równookresowy)

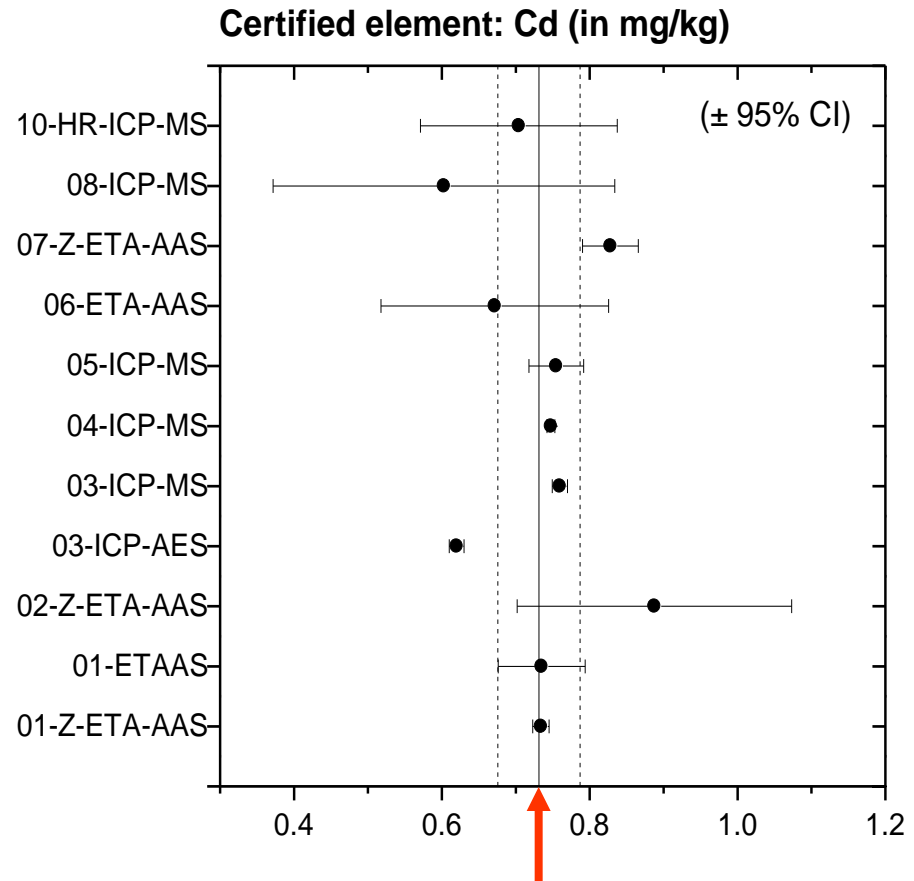
*Wkład stabilności do
budżetu niepewności CRM*

Mierzona w odtworzalnych
warunkach



"Charakterystyka" Przypisanie wartości odniesienia

- ✓ *zadeklarowana*
- ✓ 1 metodą / 1 lab
- ✓ 1 metodą / M lab
- ✓ N metodami / 1 lab
- ✓ N metodami / M lab



Wkład procedury pomiarowej do budżetu niepewności CRM

Niepewność (C)RM

Niepewność rozszerzona U_{CRM} obejmuje niepewność wyznaczonego średniego stężenia w 1 pojemniku oraz niepewność procesu przechowywania (przez pewien czas) i transportu

$$U_{CRM} = k \cdot \sqrt{u_{bb}^2 + u_{sts}^2 + u_{lts}^2 + u_{char}^2}$$

współczynnik rozszerzenia

Jednorodność pomiędzy pojemnikami

trwałość krótkoterminowa

trwałość długoterminowa

charakterystyka (certyfikacja)

Zgodnie z ISO GUM

Cechy (C)RM wysokiej jakości:

- Potwierdzona spójność pomiarowa wartości odniesienia (np. spójność pomiarowa z układem SI lub z wartościami uzyskanymi metodami X, Y, Z)
 - Potwierdzona niepewność wartości odniesienia zgodnie z ISO-GUM
 - Dowodzona spójność pomiarowa i niepewność wartości odniesienia (*np. w raporcie z certyfikacji; w raporcie z międzynarodowych porównań międzylaboratoryjnych*)
 - Produkcja zgodnie z ISO Guide 34 i 35
-

Jak należy postępować z CRMś ?

- Zgodnie z instrukcją producenta
 - Używać odważek powyżej podanej wartości minimalnej
 - Przestrzegać odpowiedniej temperatury przechowywania
(np. -20, +4, +18 °C)
 - Wziąć pod uwagę wilgotność/higroskopijność (np. aktywność biologiczną)
 - Unikać zanieczyszczenia
 - W przypadku podanej procedury operacyjnej należy ją ściśle przestrzegać
-

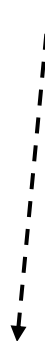
Wyznaczanie wartości odniesienia

- a priori
 - na podstawie wyników badań międzylaboratoryjnych
 - *wszystkich uczestników*
 - *wybranych laboratoriów*
 - na podstawie pomiarów referencyjnych (ID ICP-MS)
 - *spójność pomiarowa*
 - *niepewność [Uc]*
-

Niepewność wartości certyfikowanej CRM zgodnie z przewodnikiem GUM

$$U_c^2 = k^2 * (u_{char}^2 + u_{lts}^2 + u_{bb}^2)$$

U rozszerzona



Współczynnik
rozszerzenia



pomiar



Stabilność
długoterminowa



zgodność



Wybór CRM

- Zbliżony skład próbki ?
 - Wymagania odnośnie niepewności wyniku ?
 - Niepewność wartości certyfikowanej U_{CRM} ?
 - Udział U_{CRM} w budżecie niepewności
 - Spójność pomiarowa wartości dla CRM ?
 - Kompetencje producenta CRM ?
 - koszty ?
-