

Uniwersytet Warszawski  
Wydział Chemii  
Centrum Nauk Biologiczno- Chemicznych

# Strategia realizacji spójności pomiarów chemicznych w laboratorium analitycznym

Ewa Bulska

*ebulska@chem.uw.edu.pl*

---

# Jakość wyników w pomiarach chemicznych

Walidacja (dobór metody do problemu)



Niepewność wyniku  
(co wiemy o wyniku)

Spójność pomiarowa  
(wynik pomiaru powinien być spójny  
z uznanym wzorcem)

\*) wyniku pomiaru

---

## Spójność pomiarowa:

‘Właściwość wyniku pomiaru lub wzorca jednostki miar polegająca na tym, że można je powiązać z określonymi odniesieniami, za pośrednictwem nieprzerwanego łańcucha porównań, z których wszystkie mają określone niepewności.

**chemicy**

## Międzynarodowy Układ Jednostek (SI) :

*‘usystematyzowany zbiór jednostek miar,  
przyjętych i zalecanych przez  
Generalną Konferencję Miar’*

**Metr**      jednostka długości;

**Kilogram**      jednostka masy;

**Sekunda**      jednostka czasu;

**Amper**      jednostka prądu elektrycznego;

**Kelwin**      jednostka temperatury termodynamicznej;

**Kandela**      jednostka światłości;

**Mol**      jednostka liczności materii (**dopiero od 1971 r**)

# Spójność pomiarów masy

**1 kg : prototyp**

6 kopii

**Polska**

**Słowenia**

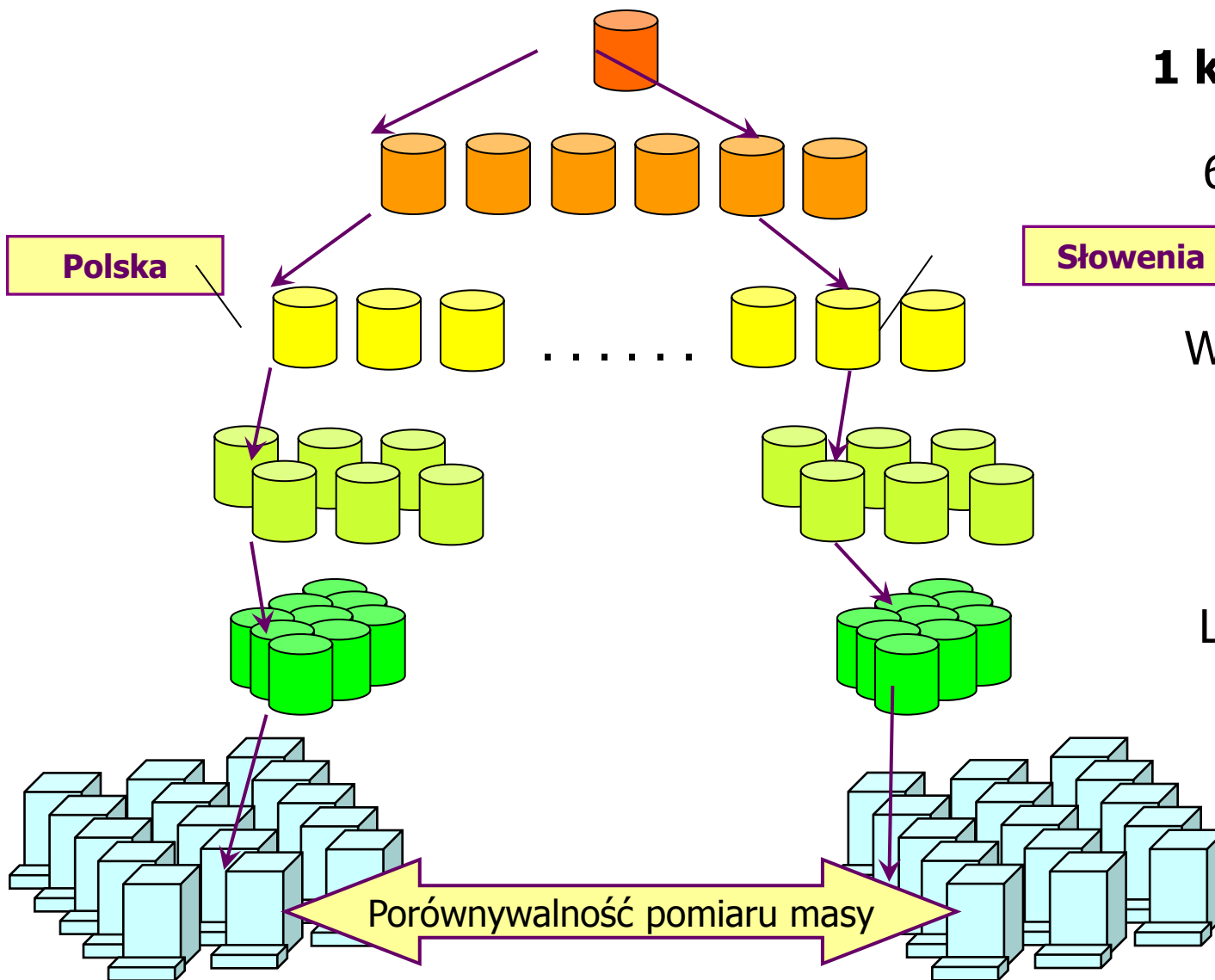
Wzorce krajowe

Lab wzorcujące

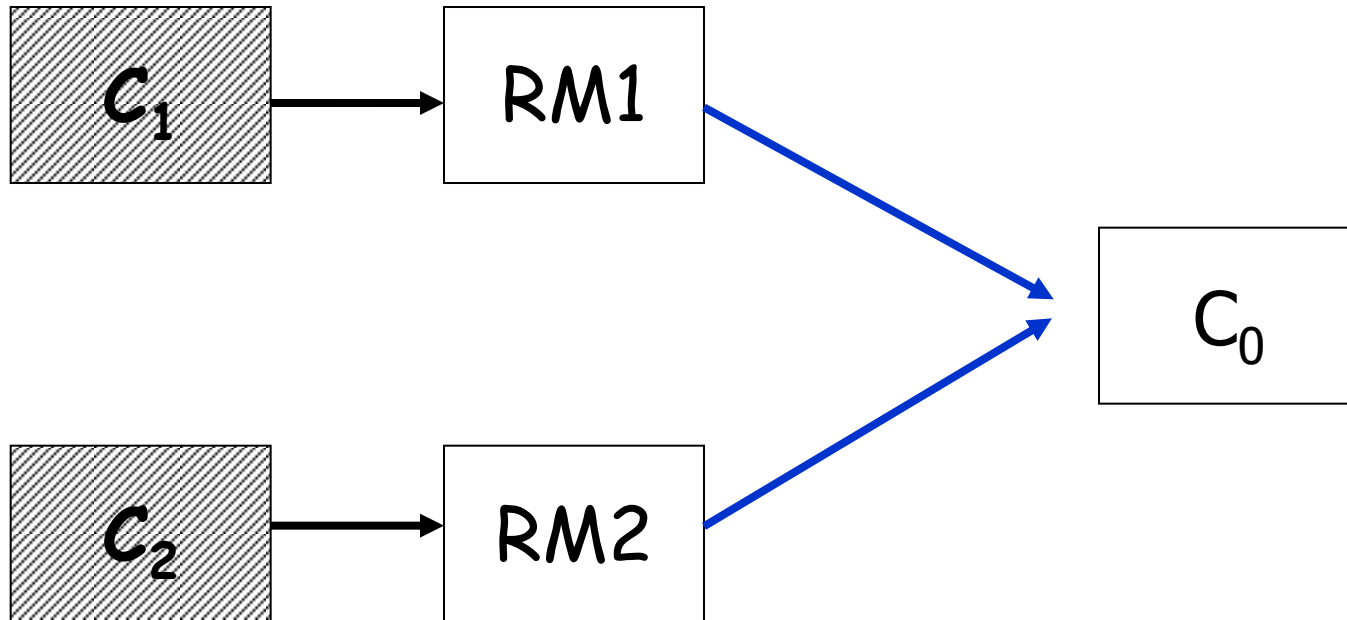
Lab wzorcujące

Wagi użytkowe

Porównywalność pomiaru masy

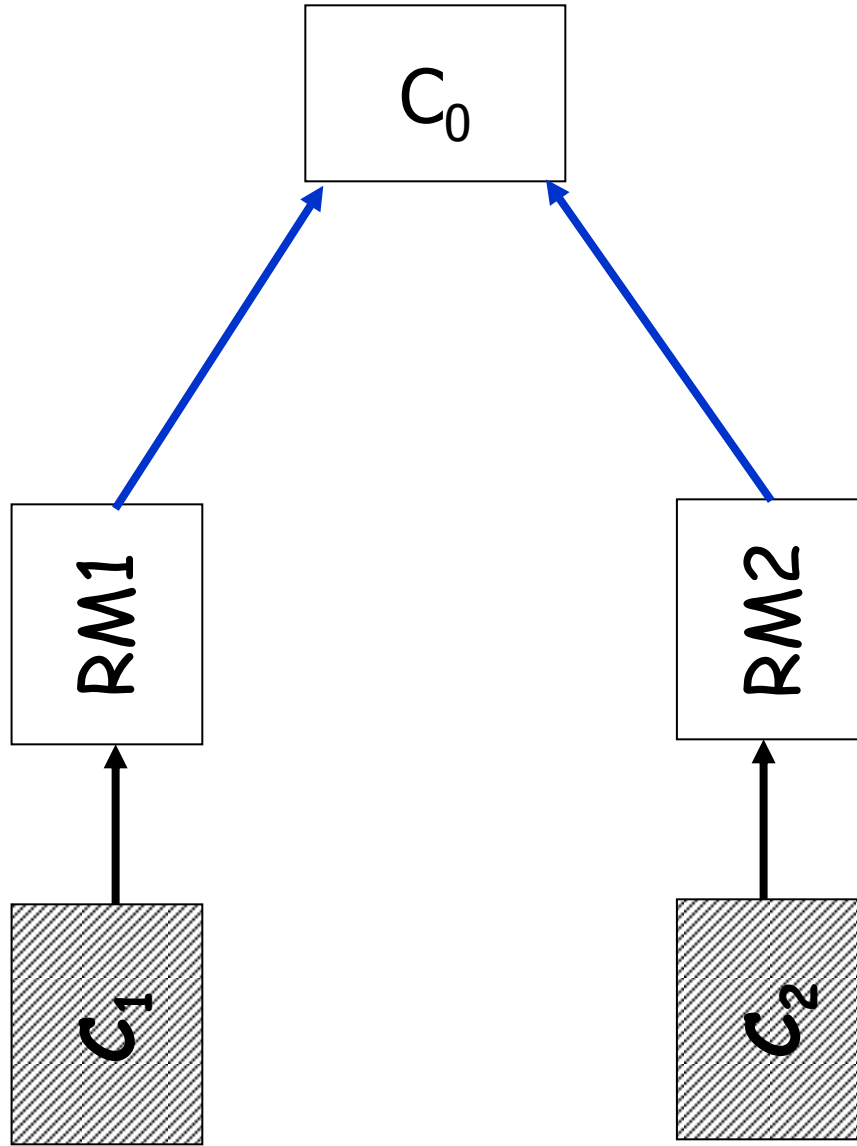


Wybór odniesienia -  
wybór wzorca odniesienia



Czy  $C_1$  &  $C_2$  są  
porównywalne?

Tak, poprzez wspólny  
wzorzec odniesienia



## 5.6.2.2 Badanie

### 5.6.2.2.2

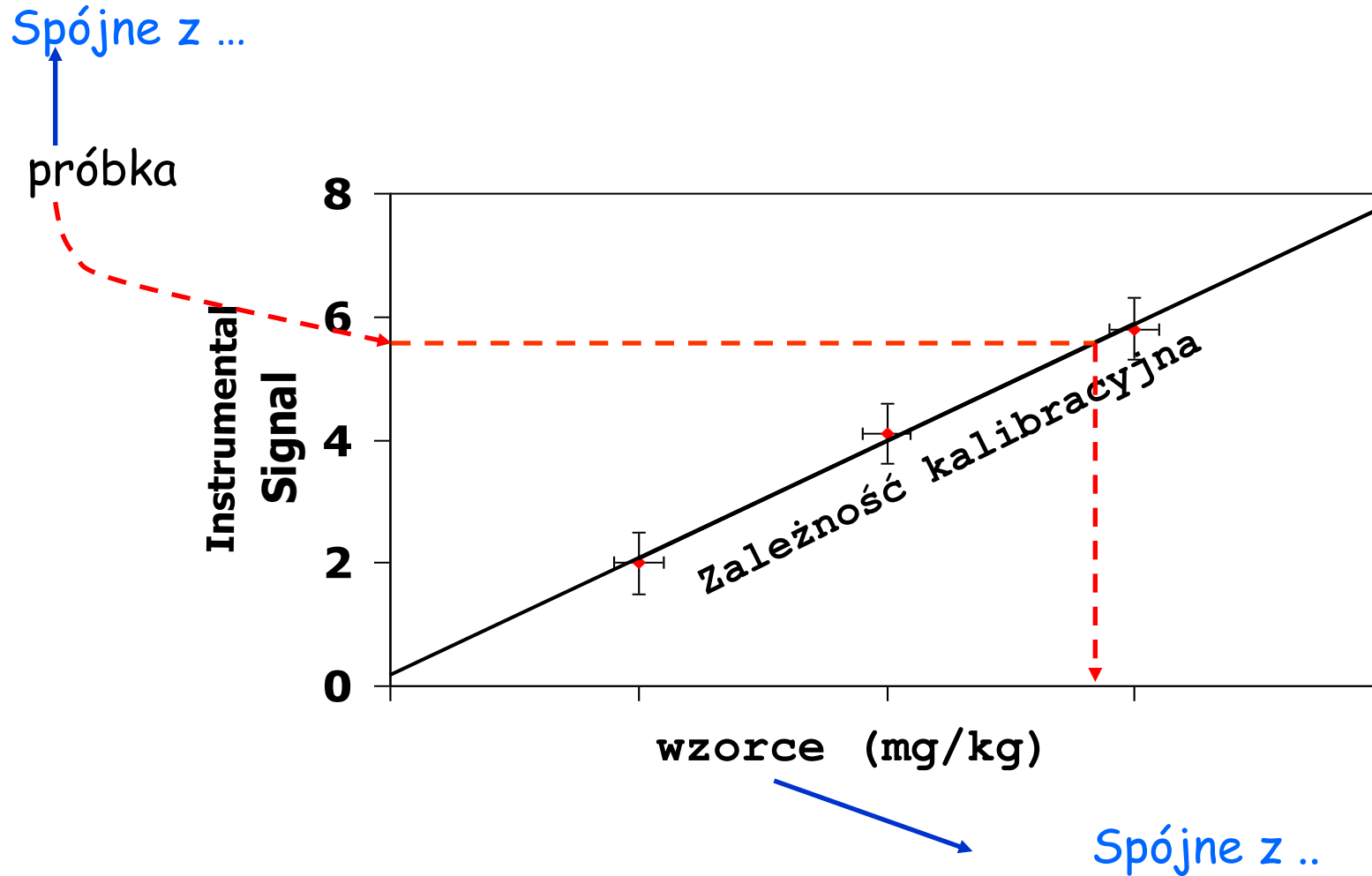
W przypadku, gdy powiązanie z wzorcami miar jednostek SI **nie jest możliwe** i/lub nie ma zastosowania, mają miejsce takie same wymagania dotyczące spójności pomiarowej, jak w przypadku laboratoriów wzorcujących, na przykład **stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia**, uzgodnionych metod i/lub **wzorców umownych**.



# Realizacja spójności pomiarowej w pomiarach chemicznych

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

## Spójność pomiarowa via kalibracja



**Materiał odniesienia (RM):** to materiał dostatecznie **jednorodny** i **stabilny**, jeżeli chodzi o określone właściwości, który przyjęto jako odpowiedni do zamierzonego jego wykorzystania w pomiarach

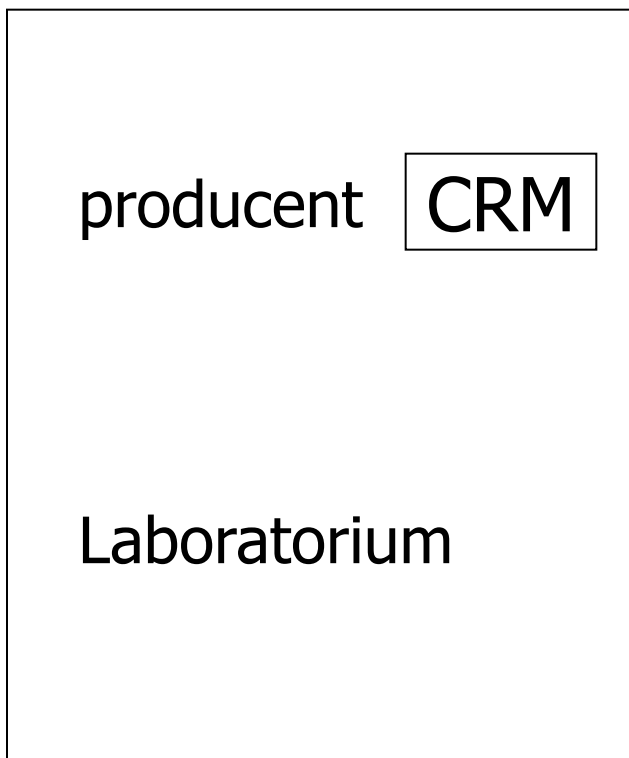
**Certyfikowany materiał odniesienia (CRM):** to materiał odniesienia, któremu towarzyszy **dokumentacja** wystawiona przez miarodajną instytucję i posiadająca jedną lub więcej wartości określonej właściwości wraz ze związanymi z nimi **niepewnością** i **spójnością**, przy użyciu **zwalidowanych** procedur.

*Zgodnie z ISO Guide 99:2012 (VIM\_3)*

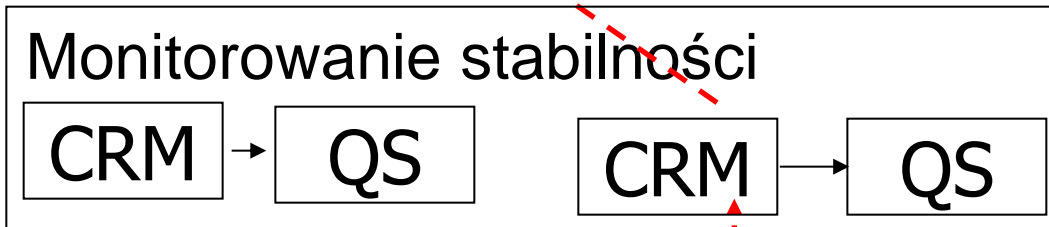
---



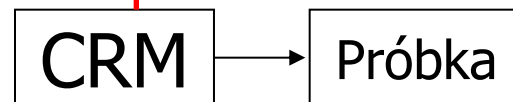
*Spójne z SI via  
Uznane międzynarodowo porównania*



CRM : wytwarzanie i certyfikacja



*Propagacja wartości oraz niepewności*



*Spójność*

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

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

współczynnik rozszerzenia

pomiędzy pojemnikami

trwałość długoterminowa

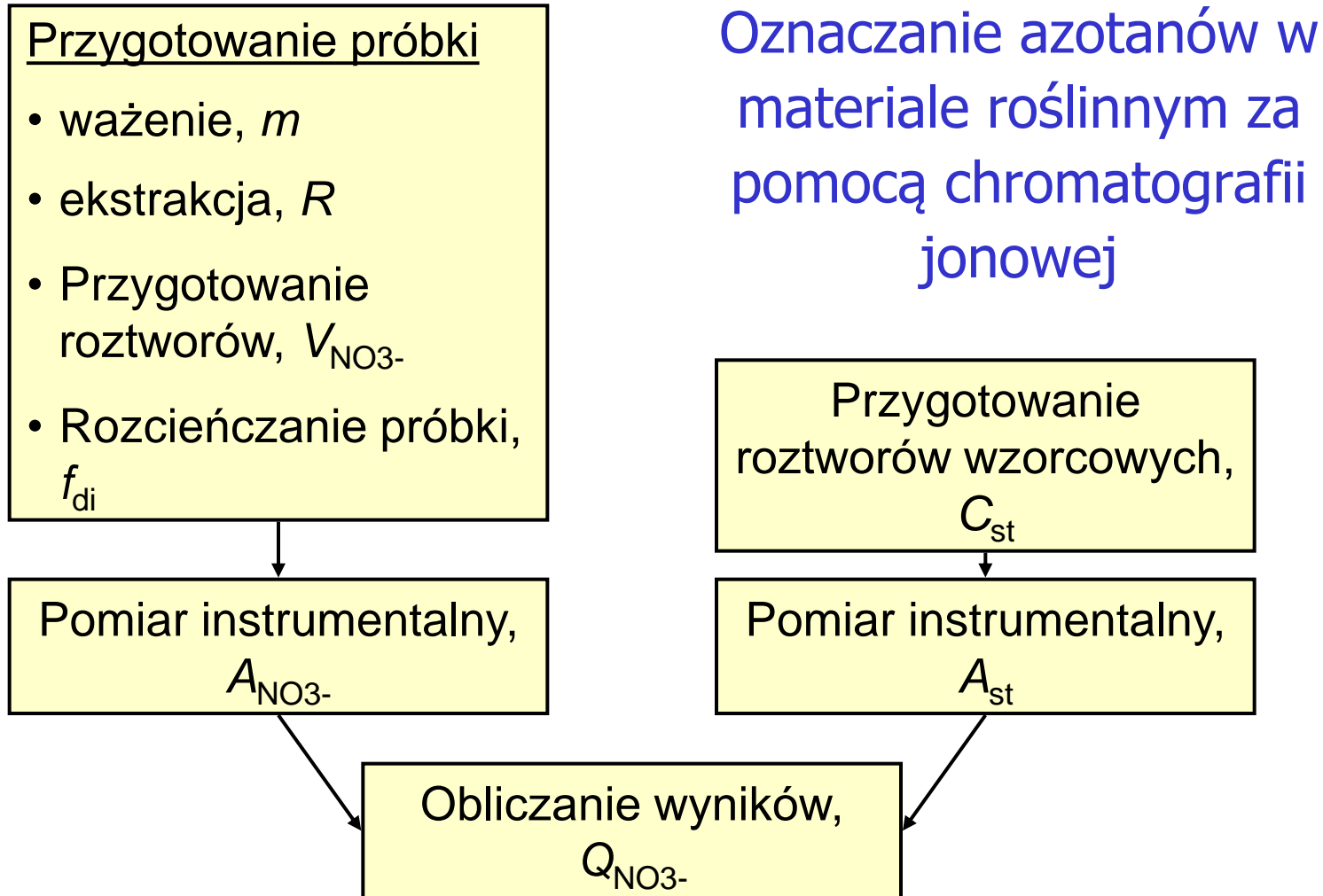
charakterystyka (certyfikacja)

# Wyznaczanie spójności pomiarowej

- 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

*[EURACHEM/CITAC Guide, 2002 ]*

## Procedura pomiarowa



# Wykazanie Spójności Pomiarowej

- ① wartość mierzona: zawartość azotanów w glebie
- ② zapisanie równania modelowego
- ③ walidacja procedury pomiarowej
- ④ określenie spójności pomiarowej
- ⑤ szacowanie niepewności

$$w_{\text{NO}_3^-} = C_{\text{st}} \frac{A_{\text{NO}_3^-} \cdot V_{\text{NO}_3^-}}{A_{\text{st}} \cdot m} \times f_{\text{di}} \times \frac{1}{R}$$

Certyfikat  
producenta

Kalibracja  
(roztwory wzorcowe)

gravimetrycznie

Wykorzystanie  
matrycowych CRM  
wyznaczenie odzysku



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.

### **Stosowanie CRM to narzędzie:**

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