

**Czy łatwo jest zapewnić spójność  
pomiarów chemicznych?**

Metrologia = Nauka o pomiarach  
(wielkości fizyczne / wielkości chemiczne)

dotyczy **zrozumienia** procedury pomiarowej

## Metrologia wielkości fizyczne vs. chemiczne

### Fizyka :

porównywanie wartości (*n.p. temp.*)  $\Rightarrow$  względem jednostki (*n.p. K*)

*Wpływ:* kalibracja przyrządu

### Chemia :

porównywanie ilości analitu w próbce (*n.p. [DDT] w mleku*)  $\Rightarrow$  względem jednostki (*n.p. mol/kg; g/kg*)

*Wpływ:*

pobór próbki, ekstrakcja DDT, kalibracja, mineralizacja próbki, oraz... kalibracja przyrządu

# Metrologia wielkości fizyczne vs. chemiczne

**Fizyka** : bezpośredni pomiar wielkości mierzonej

→ w większości “**niezależny od rodzaju próbki**”  
(długość stołu, odległość między obiektami)

**Różnice**

**Chemia** : na wynik wpływają różne czynniki

→ w większości “**zależy od rodzaju i przygotowania próbki**”

Stężenie Cd w:

- ✓ wodzie morskiej; glebie
- ✓ moczu
- ✓ odżywcze dla dzieci

Wymagania systemowe

- Szkolenie personelu
- Kontrola dokumentacji
- zapisy
- Nadzór nad wyposażeniem
- odpowiedzialność

Wymagania techniczne

- **Walidacja procedury**
- **Spójność wyniku**
- **Niepewność wyniku**
- Stosowanie CRMów
- Badanie międzylaboratoryjne

## Spójność pomiarowa:

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

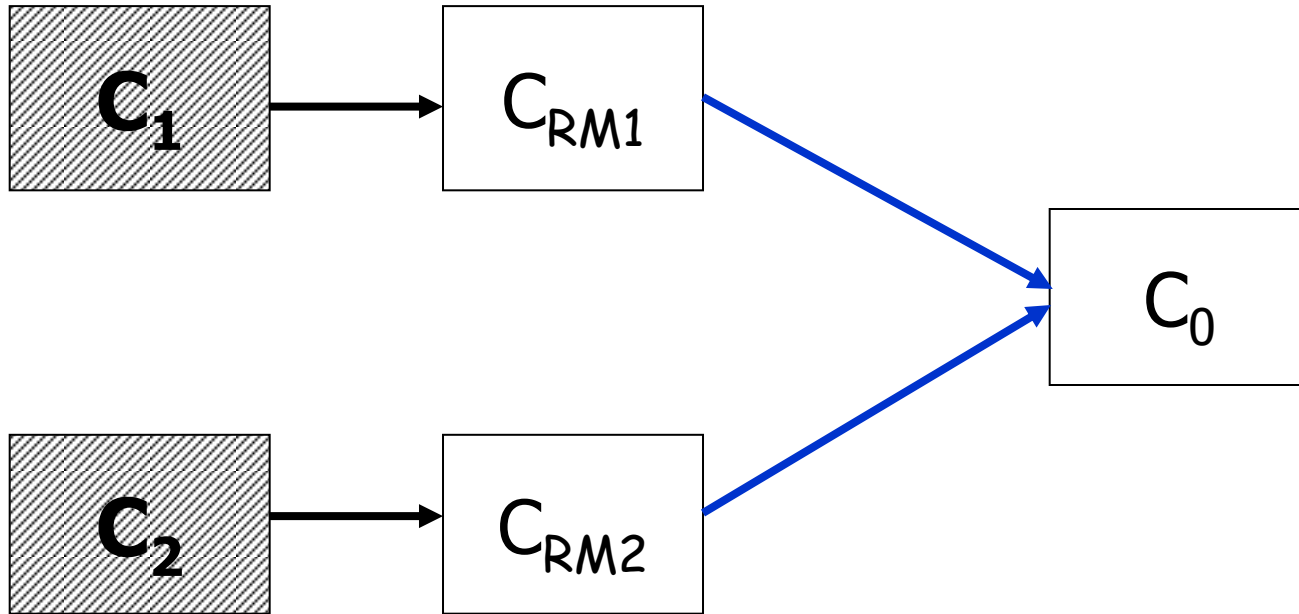
**chemicy**

## Spójność pomiarowa:

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

**chemicy**

# Common Reference Standard

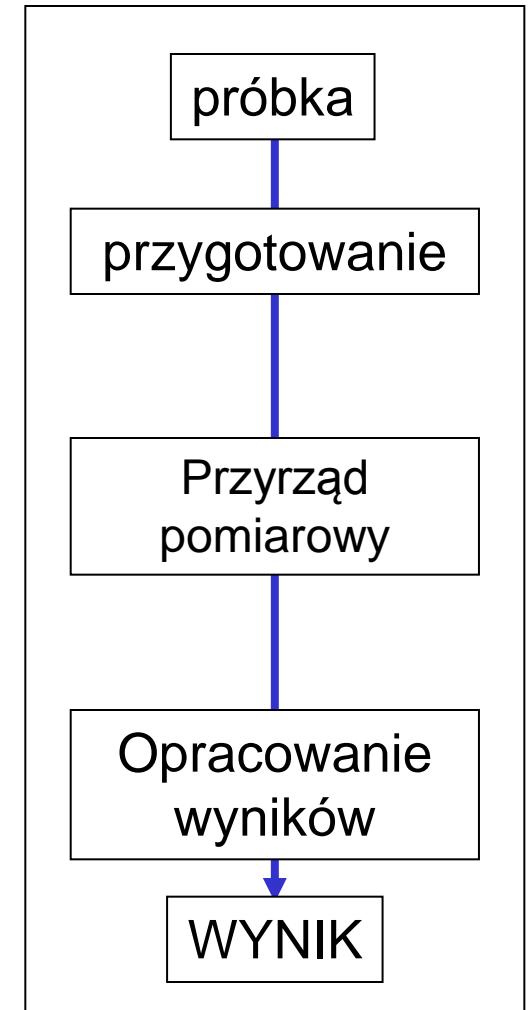


Are  $C_1$  &  $C_2$   
comparable?

Yes, through common  
reference

## Należy przeprowadzić walidację dla:

- całej procedury pomiarowej  
*(od przygotowania próbki do wyniku)*
- całego zakresu stężeń  
*(przewidywanego!)*
- dla przewidywanego składu matrycy



## 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

## Spójność pomiarowa

- Powinna być wyznaczona dla **każdego** parametru danej procedury
- Powinna być przeprowadzona poprzez **kalibrację** z wykorzystaniem odpowiednich wzorców

### Kalibracja:

*Procedura pozwalająca na określenie zależności pomiędzy wartością sygnału (wskazanego przez przyrząd pomiarowy) a zawartością oznaczanej substancji w próbce*

*WAŻNE: konieczne jest stosowanie **wzorców odniesienia** dla których można wykazać spójność pomiarową oraz dla których znana jest niepewność.*

## Pomiary chemiczne - możliwe źródła niepewności

- ☑ Odzysk
- ☑ Warunki przechowywania
- ☑ Czystość odczynników
- ☑ Stechiometria reakcji
- ☑ Pobieranie próbek
- ☑ Warunki pomiaru
- ☑ Pomiar sygnału
- ☑ Przesunięcie systematyczne (bias)
- ☑ Rozdzielczość pomiaru
- ☑ Niepewność stosowanych wzorców oraz CRM
- ☑ Precyzja pomiarów

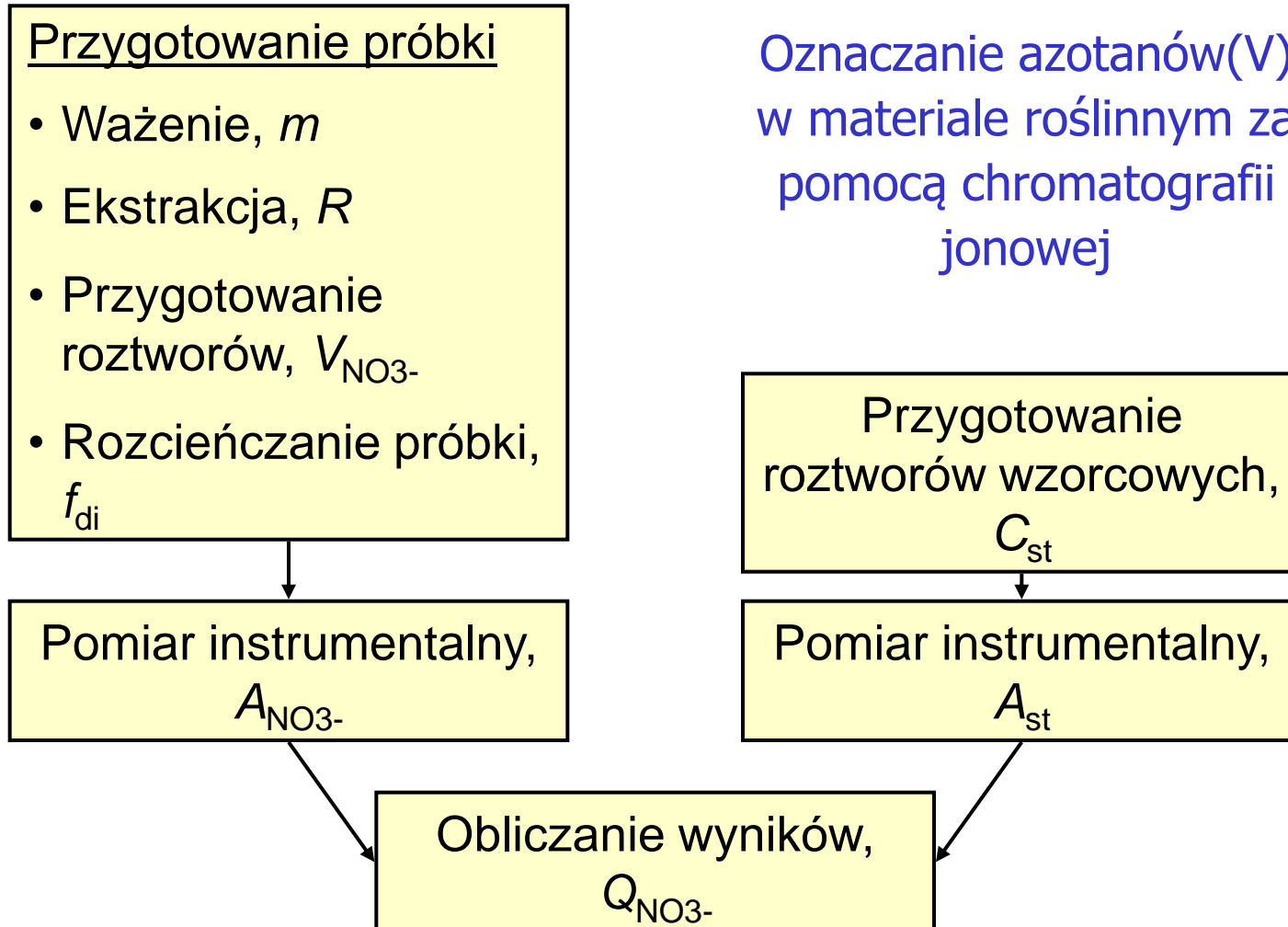
## Określanie spójności pomiarowej w pomiarach chemicznych...

### **Trudności:**

- Określenie: co mierzymy (oznaczamy)
- Interferencje
- Homogenność próbki (różnorodność składu)
- Trwałość
- Przygotowanie próbki
- Prawidłowość wykonania pomiaru
- Wyznaczenie niepewności wyniku

**Zależy od stosowanej metody / warunków prowadzenie pomiaru**  
**(*możliwość porównywania wyników ograniczona jest do tych samych warunków pomiarowych*)**

# Procedura eksperymentalna



# 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 ]*

# 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)

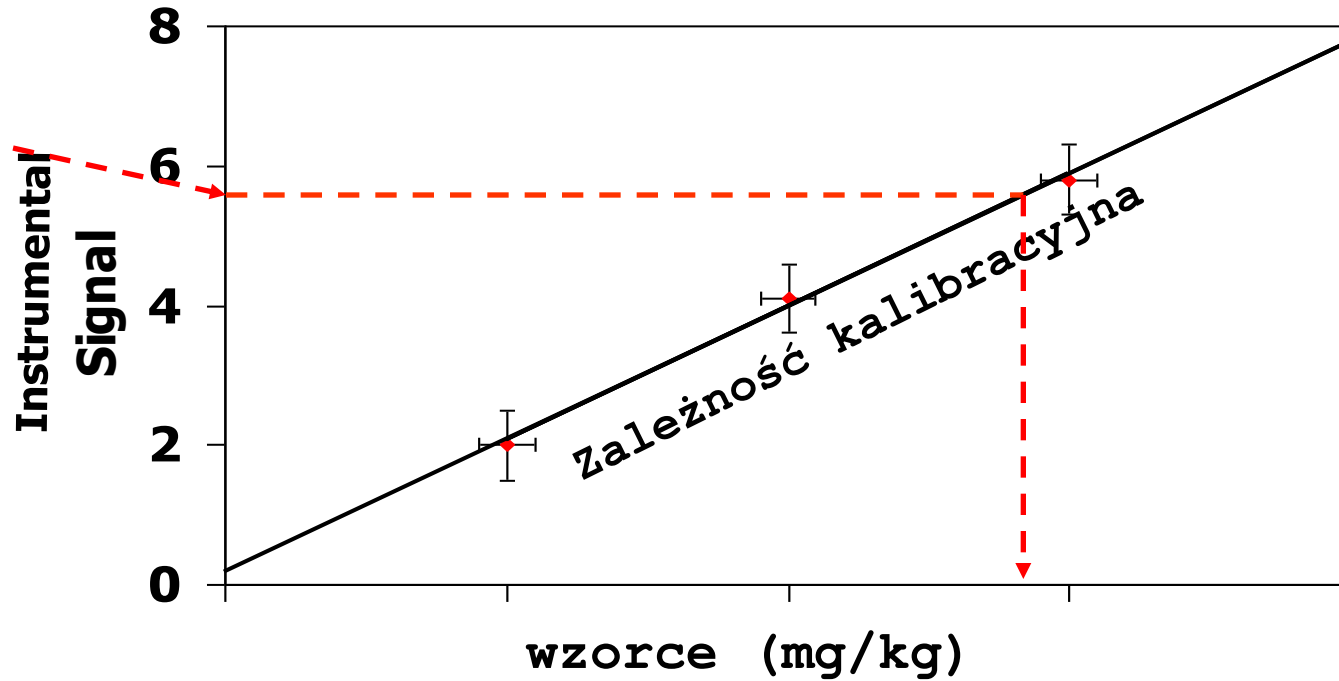
grawimetrycznie

Wykorzystanie  
matrycowych CRM  
wyznaczenie odzysku

## Spójność pomiarowa via kalibracja

Spójne z? Via?

próbka



Spójne z? Via?

# Realizacja spójności pomiarowej w pomiarach chemicznych

- **Czyste wzorce kalibracyjne**  
*(roztwór wzorcowy Pb do pomiarów AAS)*
- **Czyste substancje wzorcowe**  
*(wysokiej czystości Cu do przygotowania roztworów matrycowych)*
- **Matrycowe substancje odniesienia (C)RM**  
*(cholesterol w surowicy krwi)*

## Matrycowe RM to ...

*Zgodnie z VIM,*

Substancje „**naturalne**”, typowe dla próbek oznaczanych w danym laboratorium, w których **zawartość** jednego lub kilku pierwiastków lub związków chemicznych została oznaczona ze **znaną niepewnością**

## 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**.*

# Produkcja (C)RMs

Całościowy proces obejmujący:

- prawidłowe przygotowanie materiału,
- wykazanie jego **jednorodności i trwałości**
- charakterystykę **dokładności i spójności pomiarowej**

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

Zgodnie z ISO 35

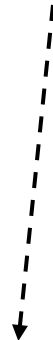
# Wyznaczanie wartości odniesienia

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

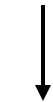
# Niepewność wartości certyfikowanej CRM *zgodnie z przewodnikiem GUM*

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

U rozszerzona



Współczynnik  
rozszerzenia



pomiar

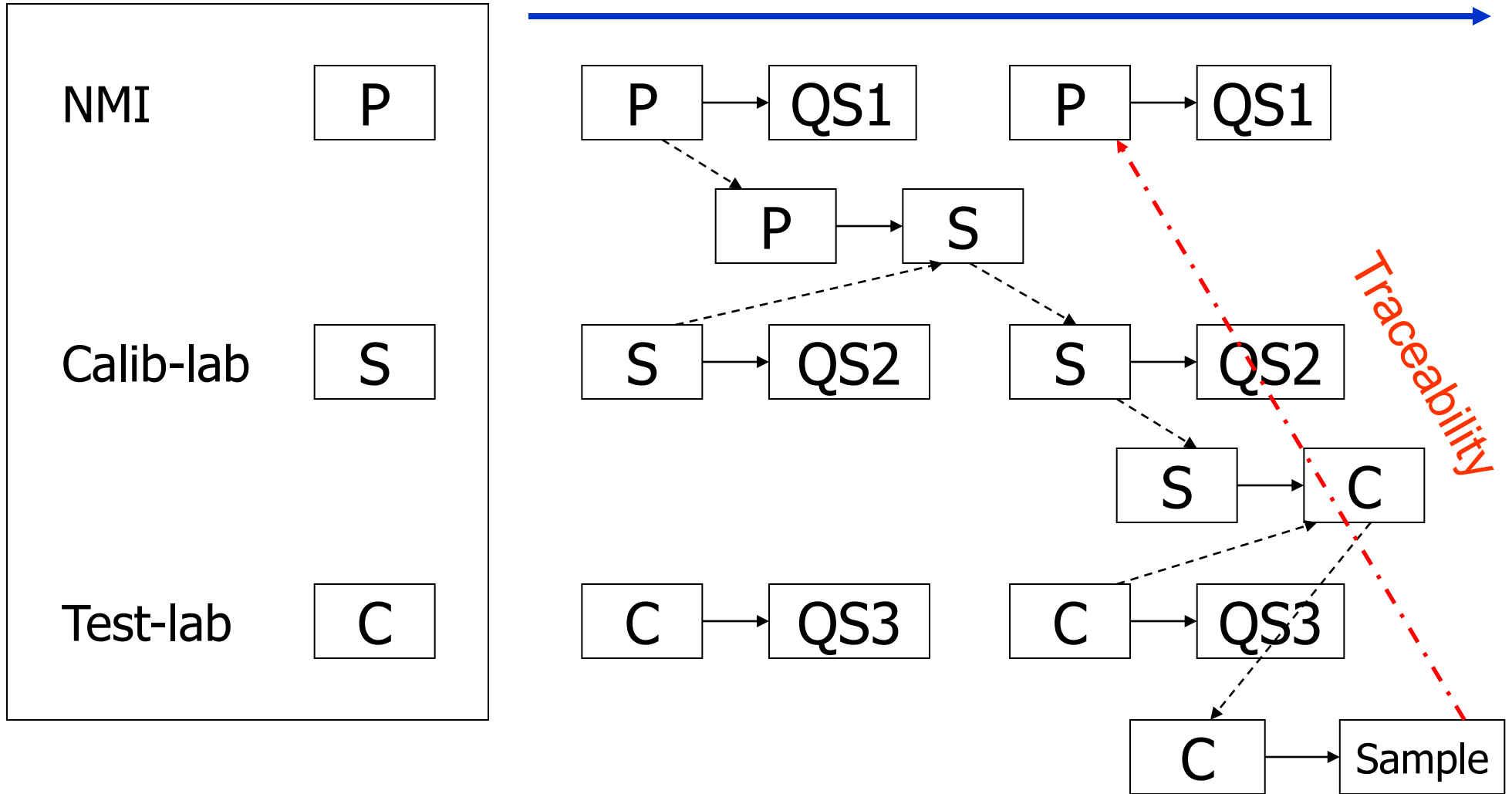


Stabilność  
długoterminowa



zgodność

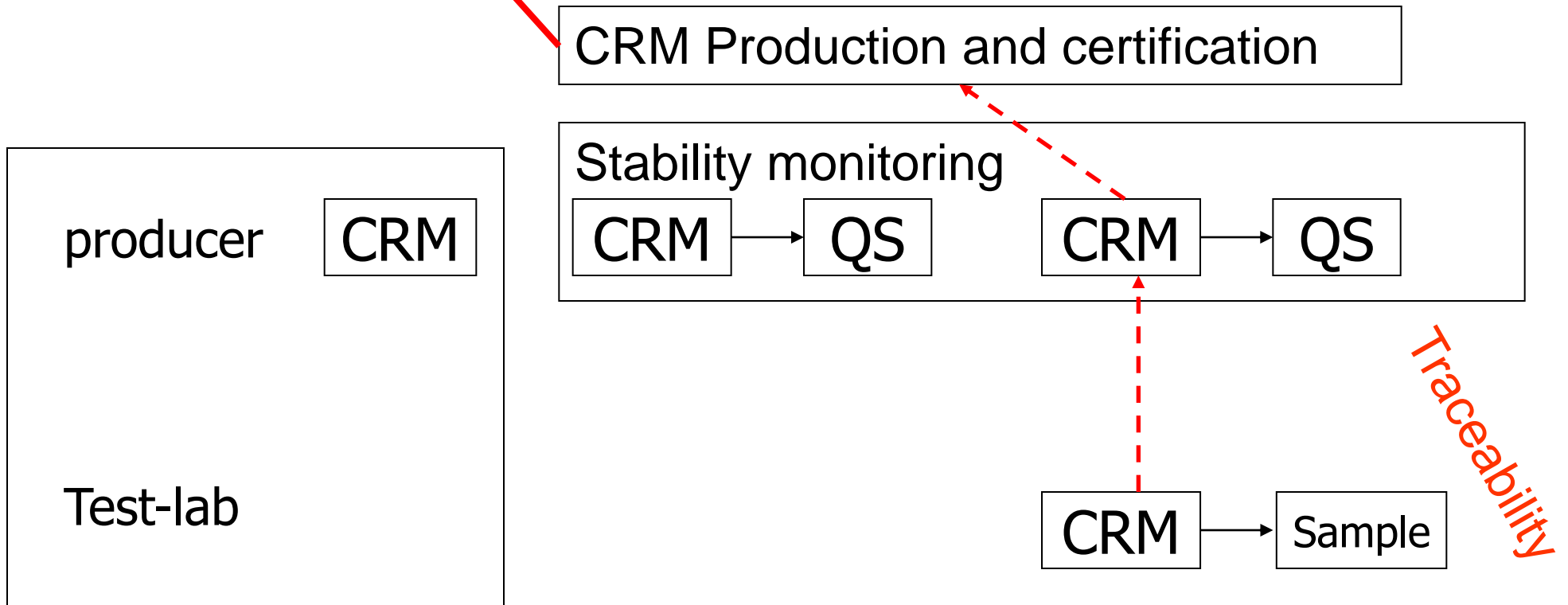
## Traceability Timeline



*Idem for Certified RM*  
**Traceability Timeline**



*Traceable to Internationally recognised measurement capabilities*



## 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 ?

## 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