



Uniwersytet Warszawski  
Wydział Chemii  
Pasteura 1, 02-093 Warszawa



## Rola materiałów odniesienia w zapewnieniu jakości wyników pomiarów chemicznych

Ewa Bulska

*ebulska@chem.uw.edu.pl*



*Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.*

„Opracowanie i atestacja nowych typów materiałów odniesienia niezbędnych do uzyskania akredytacji europejskiej przez polskie laboratoria zajmujące się analityką przemysłową”

### MODAS



*Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.*

## Jakość wyników w pomiarach chemicznych

Walidacja (*dobór metody do problemu*)



*\*) wyniku pomiaru*



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

## Niepewność wyniku to wiarygodność wyniku

Parametr związany z wynikiem pomiaru, charakteryzujący rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej.

**Wynik = wartość ± niepewność**

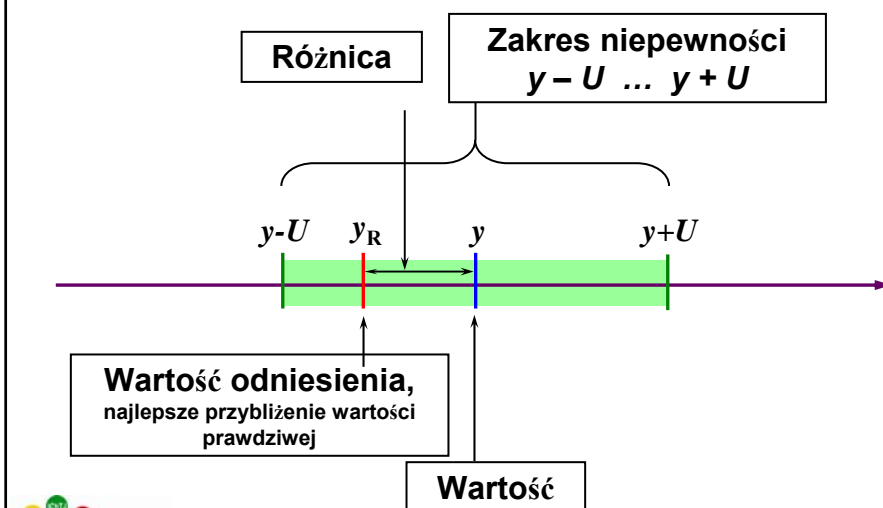
(22,7 ± 4,8) mg/kg

Wartość leży w przedziale od 17,9 do 27,5 mg/kg  
(zakres, przedział)



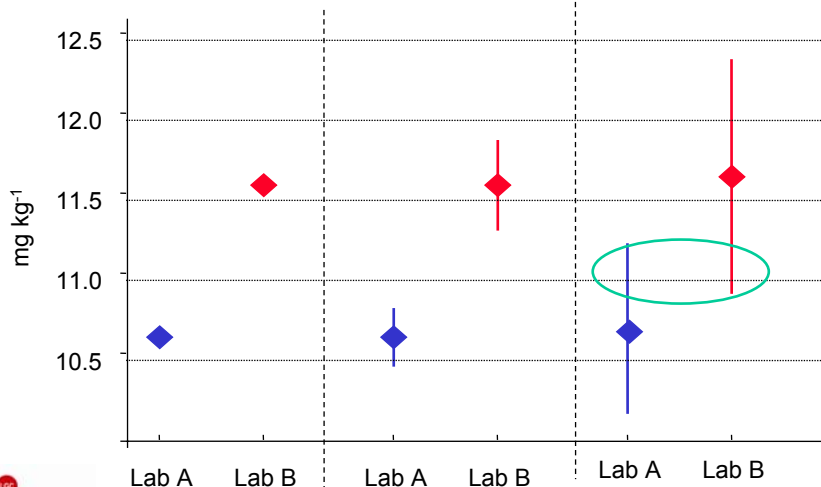
Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

## Wartość, różnica, niepewność



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

## Czy te wyniki się różnią?



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

## Dziwny jest ten świat ... metrologii

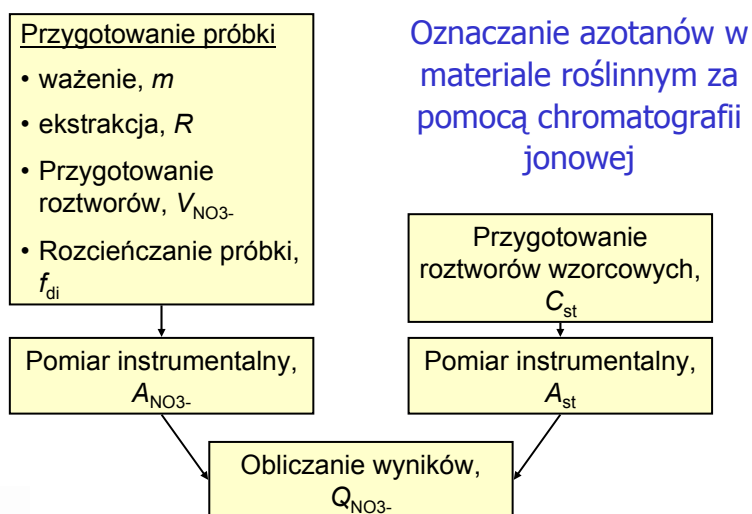
- Nic nie jest absolutnie dokładne
- Nic nie jest idealnie kuliste
- Nic nie jest idealnie gładkie
- Nic nie jest idealnie prostopadłościenne
- ...

**i.t.d, i.t.d.**



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

## Procedura pomiarowa

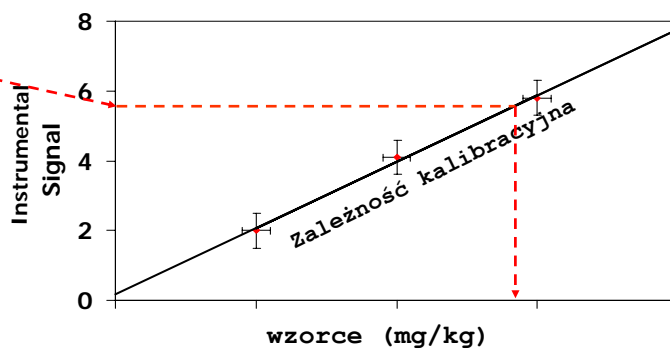


Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

### Spójność pomiarowa via kalibracja

Spójne z ...

próbka



Spójne z ..



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

### Realizacja spójności pomiarowej w pomiarach chemicznych

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



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

## Materiały Odniesienia to ...

**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)



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

## Produkcja (C)RMs

Całościowy proces obejmujący:

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

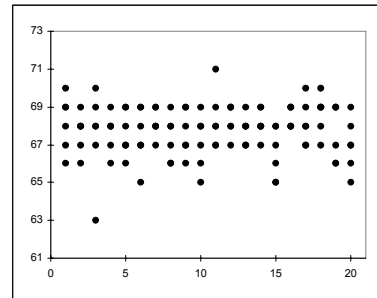
**wszystkie składniki niepewności** “próbki dostarczonej do użytkownika” powinny być odpowiednio opisane zgodnie z Przewodnikiem ISO Niepewność Pomiarów (GUM)

Zgodnie z ISO 35



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

## Homogeniczność CRM względem danego składnika

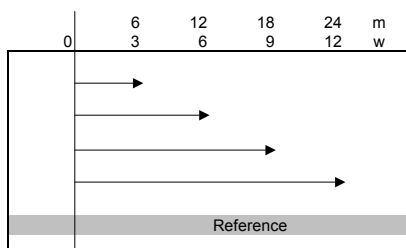


### 1. Wkład homogeniczności CRM do budżetu niepewności

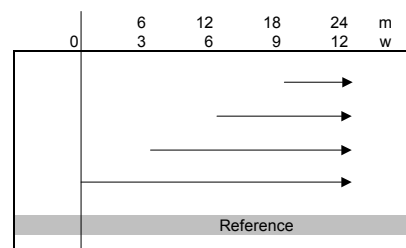


Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

## Trwałość względem danego składnika

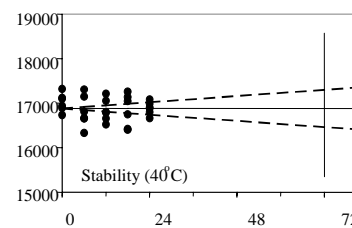


Klasyczny



Isochroniczny (równookresowy)

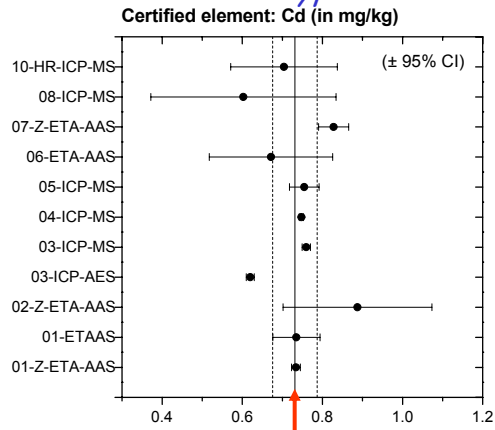
### 2. Wkład trwałości do budżetu niepewności CRM



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

## "Charakterystyka" Przypisanie wartości

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



### 3. Wkład procedury pomiarowej do budżetu niepewności CRM

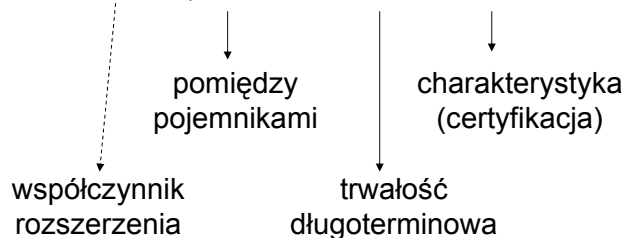


Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

## Niepewność (C)RM

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

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



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.



### 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**.



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

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



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.

„Opracowanie i atestacja nowych typów materiałów odniesienia niezbędnych do uzyskania akredytacji europejskiej przez polskie laboratoria zajmujące się analityką przemysłową”

## MODAS



Ewa Bulska, XXXVII Międzynarodowe Seminarium Naukowo-Techniczne w Karpaczu, 3. XII. 2012 r.