

STOSOWANIE MATERIAŁÓW ODNIESIENIA W PRAKTYCE LABORATORYJNEJ

Piotr KONIECZKA



Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 GDAŃSK
e-mail: piotr.konieczka@pg.gda.pl



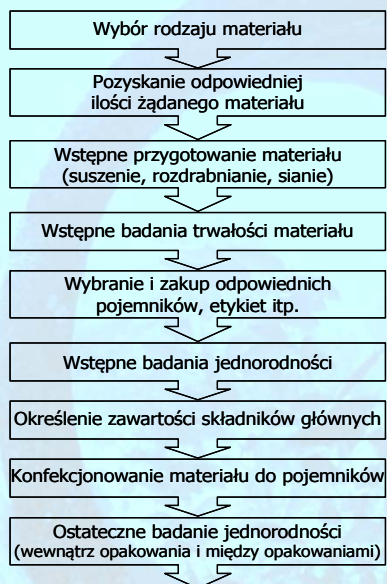
Zastosowanie materiałów odniesienia



- proces walidacji procedur analitycznych – wyznaczanie poprawności i pośrednio dokładności, kalibracja, szacowanie niepewności,
- systematyczna kontroli jakości prowadzonych prac analitycznych – badania międzylaboratoryjne,
- potwierdzenie umiejętności nowego laboratorium lub nowego analityka,
- kalibracja przyrządów i metod analitycznych,
- badanie dokładności i/lub odzysku,
- wyznaczenie spójności pomiarowej,
- szacowanie niepewności pomiaru.



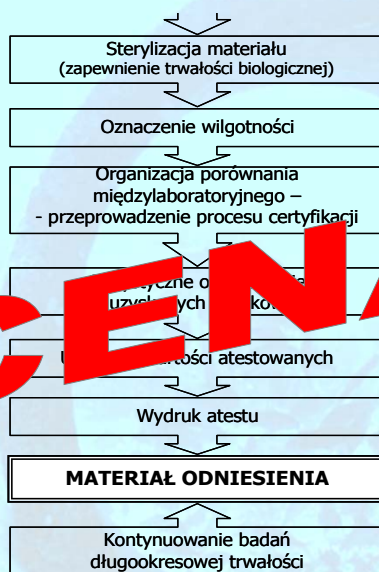
Produkcja materiałów odniesienia



Produkcja materiałów odniesienia



CENA



Produkcja materiałów odniesienia



- Produkcja materiałów odniesienia to proces łączący:
 - wytwarzanie materiału,
 - badanie jednorodności,
 - badanie trwałości,
 - określenie charakterystyki RM,
- Niepewność wartości odniesienia powinna być oszacowana zgodnie z GUM.



Produkcja materiałów odniesienia

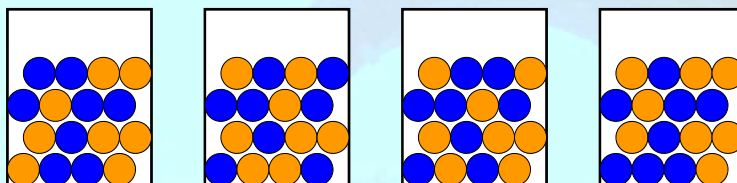


Wybór materiału (do produkcji) zależy od:

- aktualnych potrzeb,
- rodzaju pomiarów analitycznych, które mają go wykorzystywać,
- dostępności materiału.



Niejednorodność wewnątrzpakowaniowa

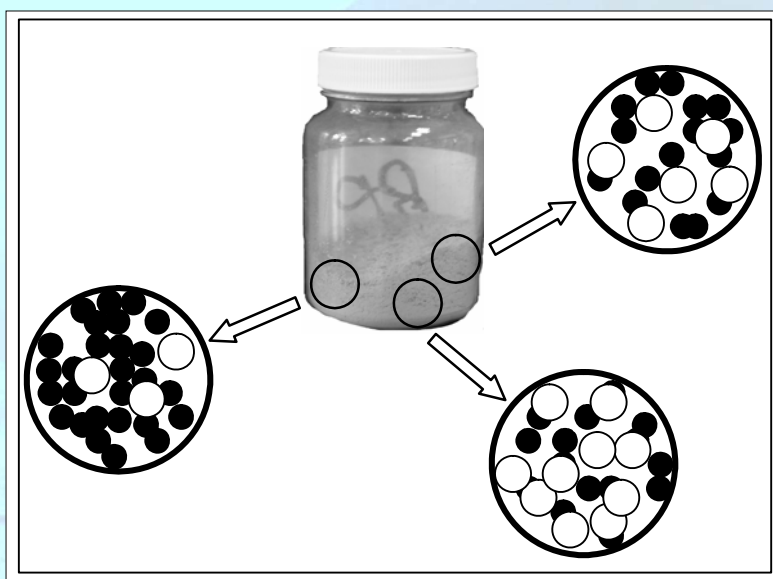


można wyeliminować poprzez pobieranie do analizy próbek materiału o większej masie

Producent powinien określić minimalną ilość próbki materiału pobieranego do analizy.



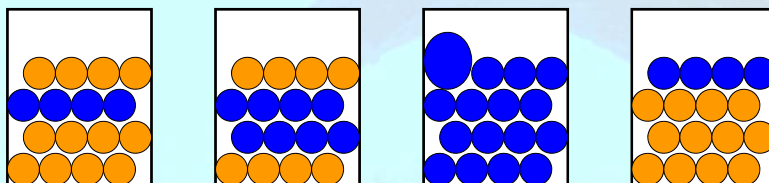
Niejednorodność wewnątrzpakowaniowa



Niejednorodność międzyopakowaniowa



9



użytkownik nie ma wpływu na wartość tego parametru;

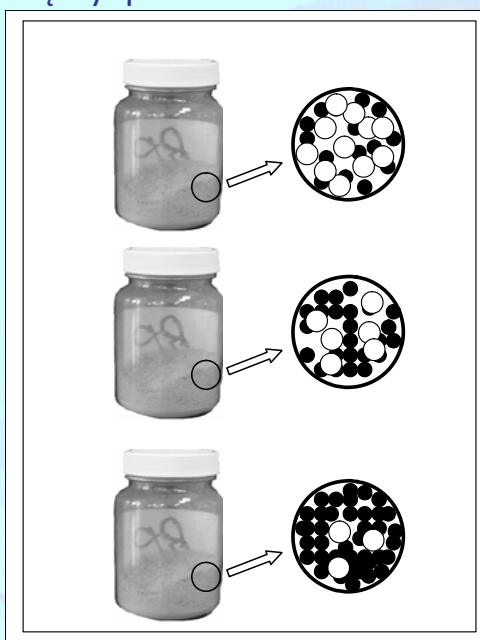
Producent powinien określić wartość wariancji międzyopakowaniowej (u_{bb})



Niejednorodność międzyopakowaniowa



10



Trwałość (stabilność) materiału odniesienia

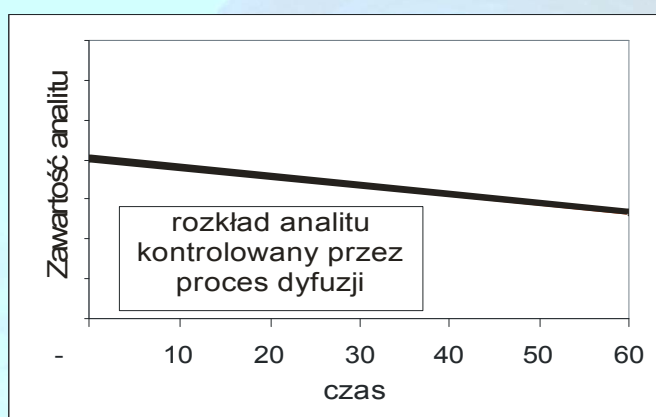


Wyznaczana w oparciu o porównanie wartości certyfikowanych parametrów uzyskanych w wyniku ich oznaczenia w próbkach danego materiału:

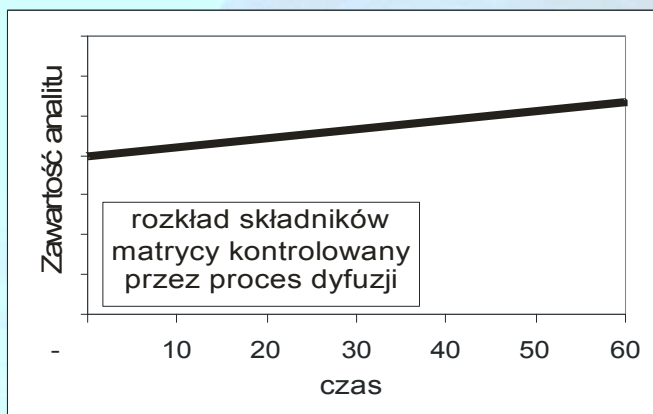
- przechowywanych w tzw. temperaturze odniesienia (założenie, iż w tej temperaturze nie następuje zmiana składu materiału odniesienia);
- przechowywanych w temperaturze zalecanej przez producenta (dla danego materiału odniesienia);



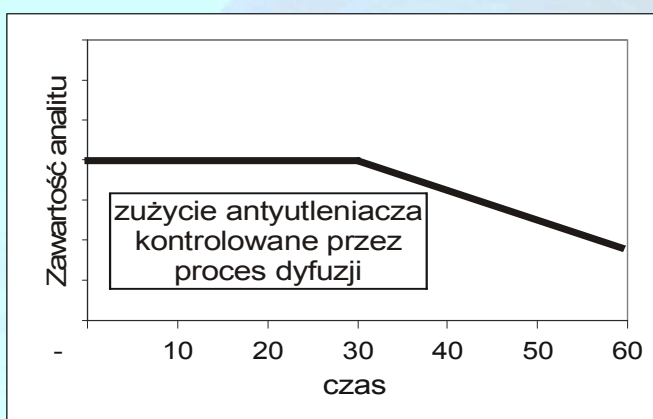
Przyczyny nietrwałości materiałów odniesienia



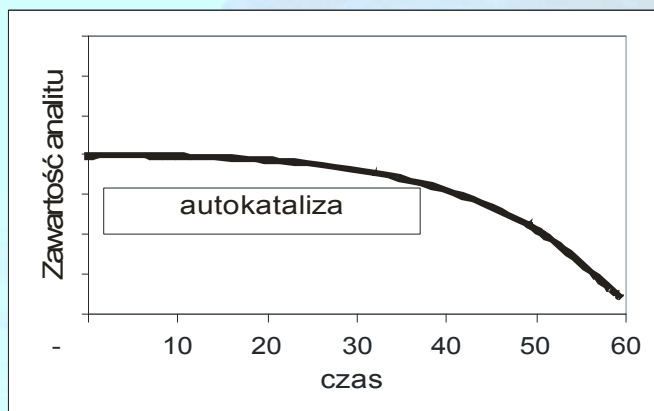
Przyczyny nietrwałości materiałów odniesienia



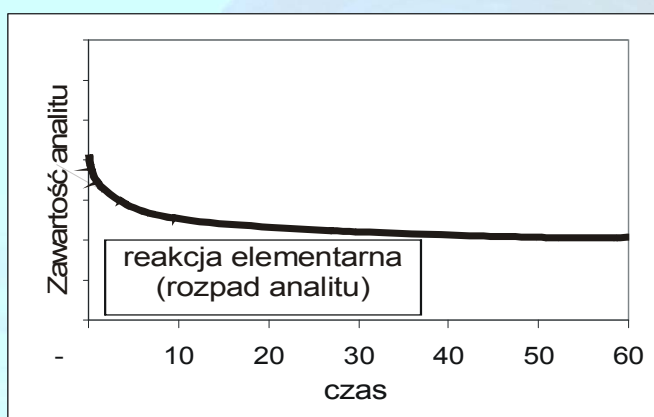
Przyczyny nietrwałości materiałów odniesienia



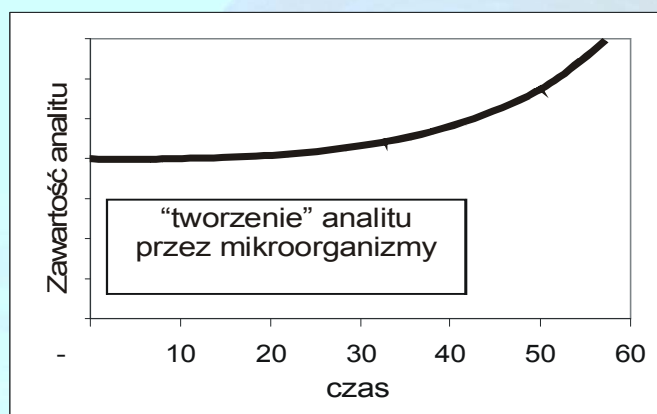
Przyczyny nietrwałości materiałów odniesienia



Przyczyny nietrwałości materiałów odniesienia



Przyczyny nietrwałości materiałów odniesienia



Wyniki badania trwałości materiału CRM - BCR-350*.



Analit (PCB)	Wartości [μg/kg]			Stosunek N/R ± rozszerzona niepewność
	certyfikowana ± rozszerzona niepewność	N ± s[μg/kg]	R ± s[μg/kg]	
28	22.5 ± 4	18.2 ± 0.3	18.6 ± 0.3	0.98 ± 0.05
52	62 ± 9	64.8 ± 0.6	66.0 ± 0.6	0.98 ± 0.03
101	165 ± 9	154.5 ± 1.9	155.7 ± 1.4	0.99 ± 0.03
118	143 ± 20	131.0 ± 1.5	130.6 ± 1.3	1.00 ± 0.03
153	318 ± 20	316.1 ± 1.7	316.5 ± 1.8	1.00 ± 0.02
138	274*	189.8 ± 3.6	190.6 ± 2.7	1.00 ± 0.05
180	73 ± 13	73.8 ± 0.4	73.9 ± 0.5	1.00 ± 0.02

N – wartość oznaczona dla próbek przechowywanych w zlecanej temperaturze przechowywania;

R – wartość oznaczona dla próbek przechowywanych w obniżonej temperaturze;

* - wartość wyznaczona dla PCB 138 + PCB 163;



Sposoby wyznaczania wartości odniesienia



- na podstawie pomiarów → CRM
 - jedna metoda w jednym laboratorium (np.: metoda pierwotna);
 - jedna metoda w kilku laboratoriach;
 - kilka różnych metod w kilku laboratoriach;
- w drodze „mianowania” → RM

Dodatek znanej ilości analitu(ów) do próbki „czystej” matrycy.



Proces (kampania) certyfikacji



- wyznaczenie wartości parametru charakteryzującego materiał odniesienia przez odpowiednio wybrane laboratoria;

Kampania certyfikacyjna jest najczęściej poprzedzona poprzez **badania wstępne**, w których uczestniczy zazwyczaj liczna grupa laboratoriów.

Z tej grupy są następnie wybierane laboratoria, które będą uczestniczyły we właściwym procesie certyfikacji.



Wyznaczenie wartości odniesienia



Na wartość niepewności wartości certyfikowanej materiału odniesienia wpływ mają niepewności związane z:

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

- charakterystyką materiału (u_{char});
- jednorodnością (u_{bb});
- trwałością (krótko- (u_{sts}) i długoterminową (u_{lts}));



Produkcja materiałów odniesienia



Materiały odniesienia powinny być produkowane w odpowiedniej ilości, by mogły być dostępne przez rozsądny okres czasu.

Powinny być dostatecznie trwałe, dobrze opakowane i przechowywane w warunkach zapobiegających istotnym zmianom na przestrzeni wielu lat.

Ogólną zasadą, która powinna być przestrzegana w odniesieniu do wszystkich materiałów odniesienia, jest reguła, że materiał raz pobrany z pojemnika – nigdy nie jest do niego zwracany.



Rola materiałów odniesienia



Materiał odniesienia spełnia swoją rolę tylko w przypadku, gdy każdy z użytkowników otrzymuje do analizy taki sam materiał (o takich samych parametrach).

Można to zrealizować na dwa sposoby:

1. Rozsyłać ten sam materiał od laboratorium do laboratorium.
2. Rozesłać takie same materiały (o takich samych parametrach):
 - jednorodne,
 - trwałe w trakcie przechowywania,
 - trwałe od momentu wyprodukowania do ich wykorzystania.



Wybór materiału odniesienia do badań



- dostępność (problem składu matrycy)
- zakres stężeń wartości odniesienia
- wartość niepewności wartości odniesienia
- spójność wartości odniesienia
- wymagana wartość niepewności (pomiaru)
- wpływ wartości niepewności CRM na złożoną niepewność pomiaru
- „jakość” producenta CRM (kompetencje, renoma)
- skład matrycy
- cena



Producenci materiałów odniesienia

- Bazy danych
 - COMAR - www.bam.de
 - VIRM - www.virm.net
 - REFMAT - www.refmat.org.pl
- Producenci
 - IRMM: - www.irmm.jrc.be
 - BAM: - www.bam.de
 - LGC: - www.lgc.co.uk
 - NIST: - www.nist.gov
 - IChTJ: - <http://www.ichtj.waw.pl/>
 - inni...



NIST











irm

IRMM

27

M DAS

ichmj

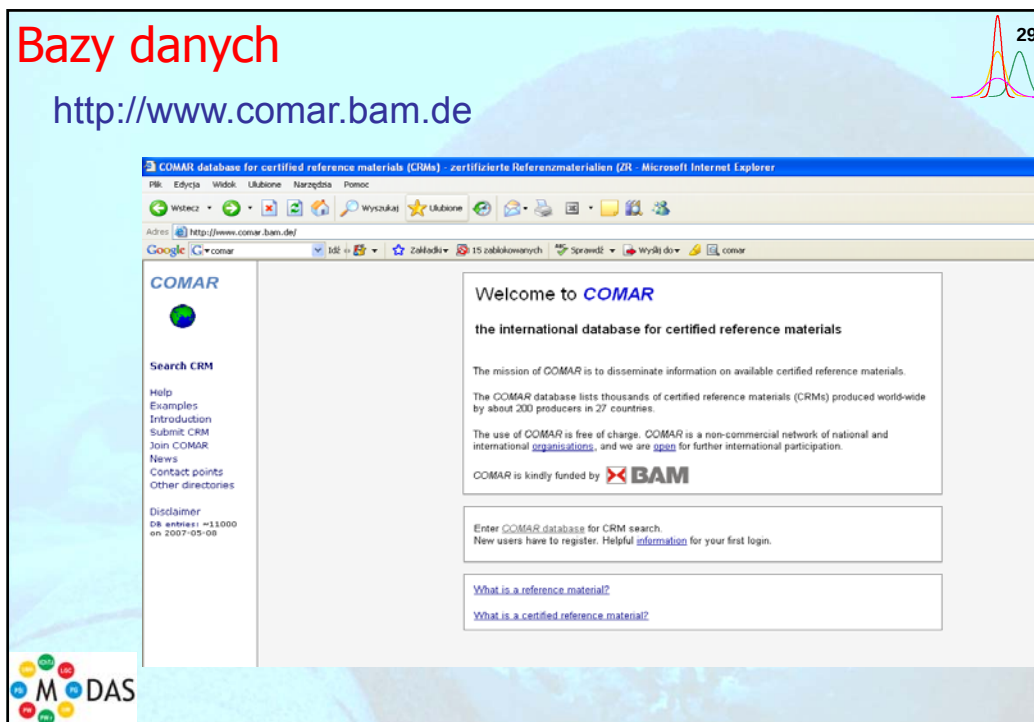
ICHtJ

28

M DAS

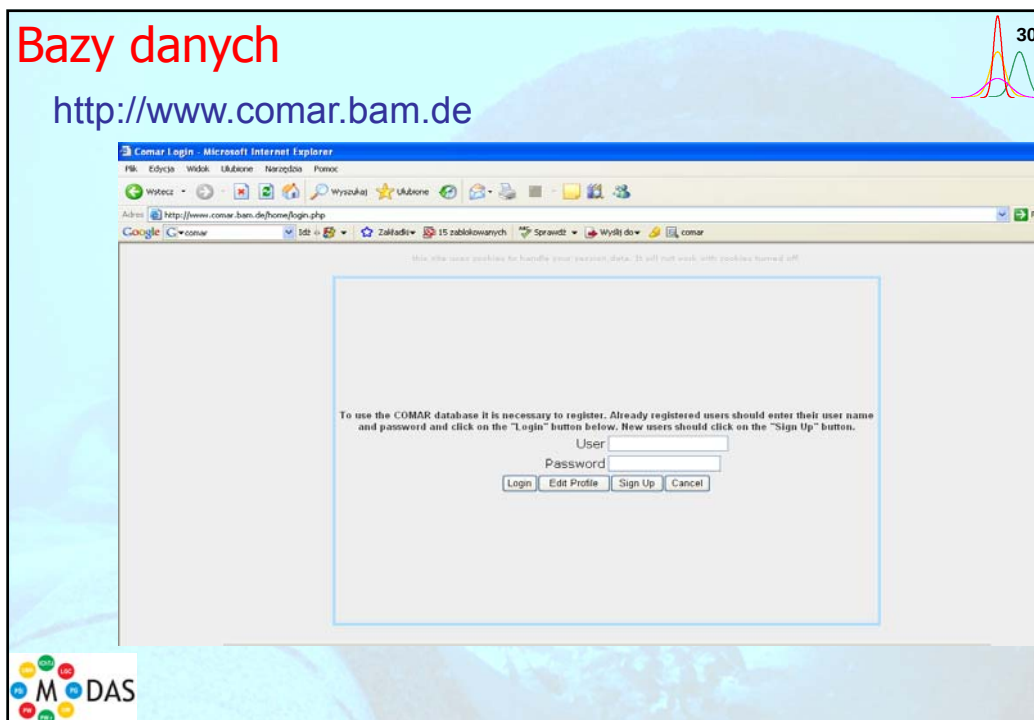
Bazy danych

<http://www.comar.bam.de>



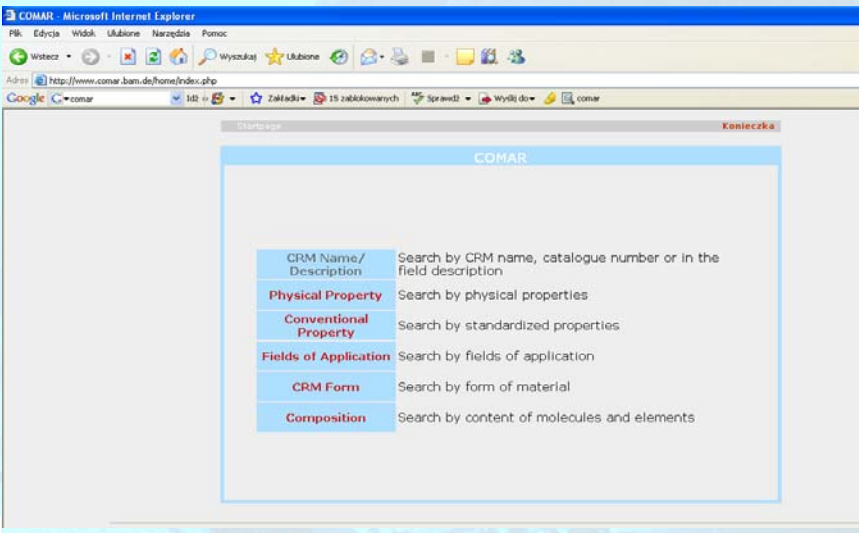
Bazy danych

<http://www.comar.bam.de>



Bazy danych

<http://www.comar.bam.de>



COMAR - Microsoft Internet Explorer

PLK: Edycja Widok: Ulubione Narzędzia Pomoc

Wstecz Wyszukaj Ulubione

Adres: <http://www.comar.bam.de/home/index.php>

Google C=comar

15 zakładowanych

Sprawdz Wyjd do comar

Charteja Konieczka

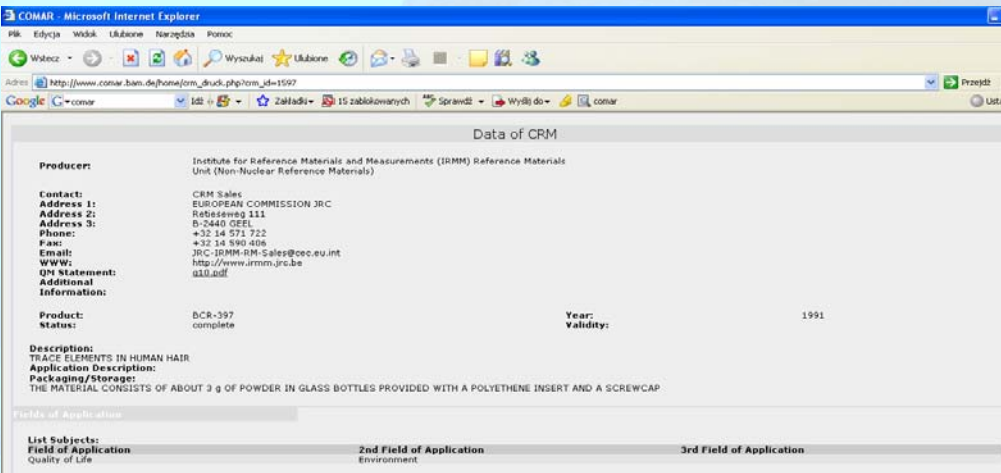
COMAR

CRM Name/ Description	Search by CRM name, catalogue number or in the field description
Physical Property	Search by physical properties
Conventional Property	Search by standardized properties
Fields of Application	Search by fields of application
CRM Form	Search by form of material
Composition	Search by content of molecules and elements

MIDAS

Bazy danych

<http://www.comar.bam.de>



COMAR - Microsoft Internet Explorer

PLK: Edycja Widok: Ulubione Narzędzia Pomoc

Wstecz Wyszukaj Ulubione

Adres: http://www.comar.bam.de/home/form_druck.php?form_id=1597

Google C=comar

15 zakładowanych

Sprawdz Wyjd do comar

Przejdź Ustaw

Data of CRM

Producer: Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) Reference Materials Unit (Non-Nuclear Reference Materials)

Contact: CRM Sales

Address 1: EUROPEAN COMMISSION JRC

Address 2: Retesseweg 111

Address 3: B-2440 GEEL

Phone: +32 14 571 722

Fax: +32 14 560 406

Email: JRC-IRMM-CRM-Sales@ec.eu.int

WWW: <http://www.irmm-jrc.be>

Q1 Statement: g10.a01f

Additional Information:

Product: BCR-397

Status: complete

Year: 1991

Validity:

Description: TRACE ELEMENTS IN HUMAN HAIR

Application Description:

Packaging/Storage: THE MATERIAL CONSISTS OF ABOUT 3 g OF POWDER IN GLASS BOTTLES PROVIDED WITH A POLYETHYLENE INSERT AND A SCREWCAP

Fields of Application

List Subjects:

Field of Application	2nd Field of Application	3rd Field of Application
Quality of Life	Environment	

MIDAS

Bazy danych

<http://www.comar.bam.de>



Material Form/Type

Form of Material:
powder

Type of Material:

Matrix 1:
Matrix 2:

Elements/Molecules

Element	Relation	Content	Unit	Status	Equivalent	Level
Cd	=	0.321	ug/g	certified	total content	trace
Hg	=	12.3	ug/g	certified	total content	trace
Pb	=	33.0	ug/g	certified	total content	trace
Se	=	2.20	ug/g	certified	total content	trace
Zn	=	199	ug/g	certified	total content	minor

Element-/Molecule Groups:

Data Files

Content (1999):

Certificate: www.irmm-irc.be/html/reference_materials_catalogue/catalogue/attachements/BCE-397_cert.pdf

Report: www.irmm-irc.be/html/reference_materials_catalogue/catalogue/attachements/BCE-397_report.pdf

Literature Citation:

Quality: CRM

Registry_No.: available

Status: available

Back



Bazy danych

<http://www.virm.net>



VRM - Virtual Institute for Reference Materials - Microsoft Internet Explorer

PL: Edycja Wzrost Ułożenie Narzędzia Pomoc

Wstecz Wyszukaj Ułożenie

Adres <http://www.virm.net/country.htm?id=PL>

Google [virm](#) 15 załadowanych

Home

Register

Reference Materials Database

HelpDesk

VRM Newsletter

Find a Person or Organisation

Library, Links, Events etc.

Forums and Meeting Rooms

What's New?

About VRM asbl

Contact VRM asbl

Add to favourites

Download information leaflet: 

Poland

 virtual institute reference materials

FORUM . . . użytkowników i producentów materiałów odniesienia

Kim jesteście

Zadaniem powołanego Wirtualnego Instytutu Materiałów Odniesienia (VRM asbl) jest stworzenie forum dyskusyjnego dla środowiska producentów i użytkowników materiałów odniesienia. Forum to stanowi konsorcjum ekspertów z całej Europy, z uwzględnieniem przedstawicieli jednostek badawczo-rozwojowych, laboratoriów państwowych i prywatnych, producentów materiałów odniesienia oraz przedstawicieli przemysłu.

Celem działalności Instytutu jest rozpowszechnianie informacji, zapewnienie doradztwa, specjalistycznej wiedzy i pomocy w zakresie produkcji i użytkowania materiałów odniesienia

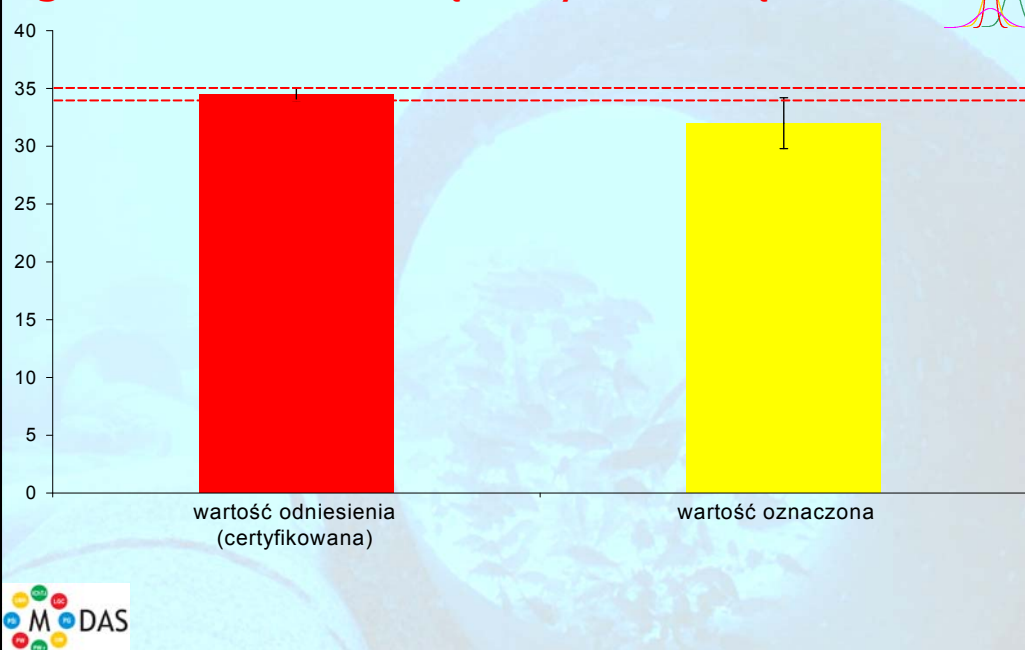


Przewodniki ISO

- ISO 30 (1992) terminy i definicje związane z materiałami odniesienia
- ISO 31 (2000) certyfikacja materiałów odniesienia
- ISO 32 (1997) kalibracja w chemii analitycznej z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia
- ISO 33 (2000) stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia
- ISO 34 (2000) wymagania dla producentów materiałów odniesienia
- ISO 35 (1989) certyfikacja materiałów odniesienia



Zgodność z wartością certyfikowaną



Zgodność z wartością certyfikowaną



$$\frac{s_{ozn}}{\sqrt{n}} < U_{CRM}$$

$$x_{CRM} - U_{CRM} < x_{ozn} < x_{CRM} + U_{CRM}$$



Zgodność z wartością certyfikowaną



$$t = \frac{|x_{ozn} - x_{CRM}|}{s_{ozn}} \sqrt{n}$$

$$t = \frac{|x_{ozn} - x_{CRM}|}{\frac{s_{ozn}}{\sqrt{n}}}$$

$$t = \frac{|x_{ozn} - x_{CRM}|}{\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{CRM})}^2}}$$

$$t = \frac{|x_{ozn} - x_{CRM}|}{u_{(x_{ozn})}}$$



Zgodność z wartością certyfikowaną



$$|x_{ozn} - x_{CRM}| < 2\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{CRM})}^2}$$

$$|x_{ozn} - x_{CRM}| \geq 2\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{CRM})}^2}$$



Zgodność z wartością certyfikowaną



Wyznaczanie poprawności

$$R = \frac{x_{ozn}}{x_{CRM}} \cdot 100\%$$

$$U = k \cdot \frac{\sqrt{(u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{CRM})}^2)}}{\left(\frac{x_{ozn} + x_{CRM}}{2} \right)}$$

$$\text{Poprawność} = R \pm U$$



Zgodność z wartością certyfikowaną



The criterion for acceptance is given in ISO Guide 33 (1988) as follows:

$$-a_2 - 2\sigma_L < \bar{x} - \mu < a_1 + 2\sigma_L$$

in which a_1 and a_2 are adjustment values, chosen by the user according to economic or technical limitations or stipulation, and σ_L is the long term-within laboratory standard deviation of the user's method.

However, if the reference material is used for confirming a calibration, the value to be used for each parameter is the certified mean value with the uncertainty at the 95 % confidence level.



Stosowanie materiałów odniesienia



Raport certyfikacyjny !!!



Stosowanie materiałów odniesienia



9 INSTRUCTIONS FOR USE

9.1 Instructions for the physical handling of the sample

Please read these paragraph carefully before opening the bottle containing the reference material!

The homogeneity was demonstrated at the 500 mg sample intake level. It is recommended that at least this amount is taken for analysis. Each determination should start with a freshly taken subsample. The actual water content should be determined according to Annex III. Results should be corrected for water content.



Stosowanie materiałów odniesienia



10. INSTRUCTIONS FOR USE

The following notes are a guide to the user of this reference material for the determination of trace elements in human hair.

Please consult these notes prior to opening the bottle with the reference material.

The material consists of a human hair powder (CRM 397) in a glass bottle. The bottle contains about 10 g of powder and a small PTFE ball which has been added to facilitate the homogenisation of the material prior to use.

Before a bottle is opened, it should be manually shaken for 5 min so that the material within is re-homogenised. The closed bottle should be left to stand for 10 minutes to allow any material suspended in the head space to settle. It is recommended to use a face mask when opening the bottle and to apply the safety precautions for handling fine powders.

The sample for analysis should be taken as it is. The correction to dry mass should be made by taking a separate portion of 100 mg and drying in an oven at 90 °C for about 16 h until constant mass is attained (successive weighings should not differ by more than 0.2 mg).

As the small particle size and low water content of the material (1 to 2 % by mass) may cause weighing difficulties due to static electricity, it is recommended to use an ionization source (U-salt or oxide) in the weighing compartment of the balance and/or apply an antistatic spray on the weighing vessel's wall.



Stosowanie materiałów odniesienia



All glassware used should be thoroughly cleaned in a single batch before use and checked by means of a blank determination. Reagent blanks should be determined with each new batch of reagent and it should be checked at regular intervals whether changes in blanks, external standards etc., have occurred. It is recommended to use RM's to verify the method performance.

The bottles may be kept closed at room temperature. The material picks up some moisture when in prolonged contact with humid air. Therefore, after having been opened, the bottle with remaining material should be stored in a dry empty dessicator. Spoilage by moulds may occur at moisture contents exceeding 8-10 % by mass and ruins the whole sample.

If the reference material is used for checking a chemical procedure or the performance of the method, the user can refer to the results of this certification campaign after having ascertained that the repeatability of his method is satisfactory.

The user may assess the laboratory bias from the difference between the certified value (μ) and the mean value of replicate measurements ($\bar{x}$): $\bar{x} - \mu$



Stosowanie materiałów odniesienia



For the most accurate work, mass dilution with the relevant solvent should be used.

Where volumetric dilution is used the user should confirm that the volumetric glassware contains or delivers the expected volume of solvent.

Particular care should be taken to control errors due to temperature fluctuations

The PCB solution should be kept cool and in the dark until required prevent any photosensitised reaction. Old solutions and opened ampoules should be discharged, preferably into special waste containers to avoid contamination of ground and waste waters by PCBs. Alterna-



Stosowanie materiałów odniesienia



47

9.2 Guidelines for the use of the CRM in quality control

If the reference material is to be used for the verification of an analytical procedure or the performance of a method, the user can refer to the results of this certification exercise after having ascertained that the repeatability of his method is satisfactory.

The user may assess the laboratory bias from the difference between the mean value of replicate laboratory measurements ($\bar{X}$) and the certified value (μ): $\bar{X} - \mu$

The criterion for acceptance is given in ISO Guide 33 (4) as follows:

$$a_2 - 2s_L < \bar{X} - \mu < a_1 + 2s_L$$

in which a_1 and a_2 are the adjusted values, chosen by the user according to economic or technical limitations or stipulations and s_L is the long-term within-laboratory standard deviation.

This material is not intended for use as a calibrant.



Stosowanie materiałów odniesienia



48

Substance	BCR-397 Human hair (mg/kg)		
As		(0.31)	
Cd	0.521	±	0.024
Cu		(1.12)	
Hg	12.3	±	0.5
Ni		(16.8)	
Pb	33.0	±	1.2
Se	2.0	±	0.08
Zn	199	±	5

Values in brackets are not certified.

Availability: CRMs are provided in powder form in bottles containing approximately 3 g.



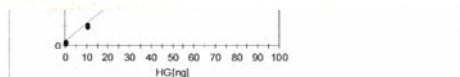
Stosowanie materiałów odniesienia



49



The homogeneity was demonstrated at the 500 mg sample intake level. It is recommended that at least this amount is taken for analysis. Each determination should start with a freshly taken subsample. The actual water content should be determined according to Annex III. Results should be corrected for water content.



Nr	NAZWA	OBJ. S [mg]	INTE [HGH]	HG [ng]	STEZ. [ppm]	DX	UWAGI
1	human hair BCR-397	4.400	193.039757	86.223	19.5961	o	4/13/2007/2:01:18 PM
2	human hair BCR-397	4.900	151.218017	67.005	13.6745	o	4/13/2007/2:09:57 PM
3	human hair BCR-397	5.000	177.639335	79.146	15.8292	o	4/13/2007/2:18:37 PM

Statystyka(PRB)

Nr	NAZWA	PRG	Srednia [ppm]	SD [ppm]	Cv [%]
1	human hair BCR-397	3	16.36660	2.9971546	18.31

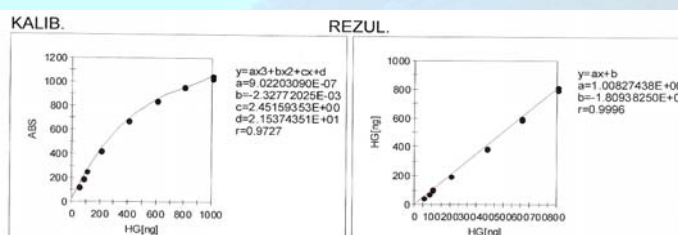
NIC NIPPON INSTRUMENTS CORPORATION



Stosowanie materiałów odniesienia



50



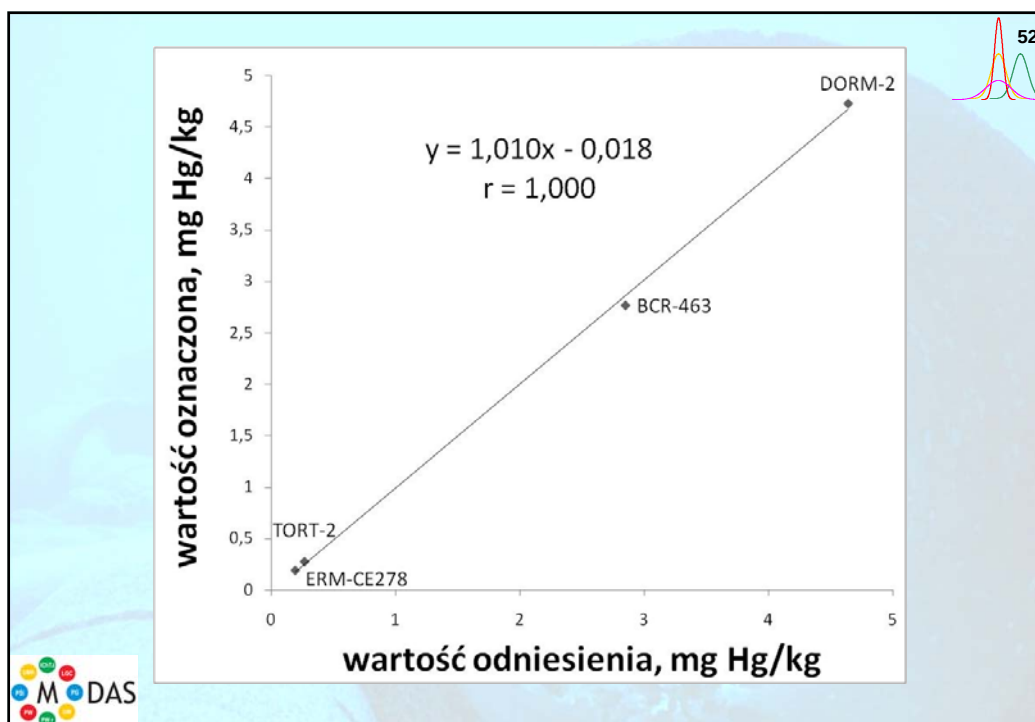
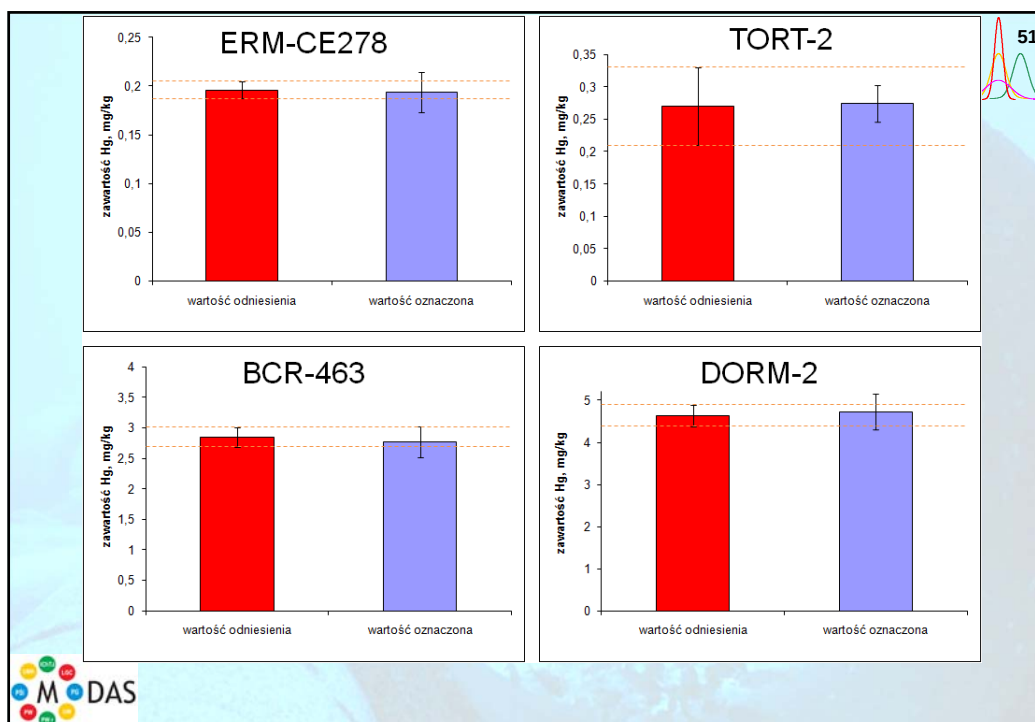
Nr	NAZWA	OBJ. S [mg]	INTE [HGH]	HG [ng]	STEZ. [ppm]	DX	UWAGI
1	CRM-397 hair	14.300	378.464150	171.726	12.0088	o	4/26/2007/9:19:51 AM
2	CRM-397 hair	31.900	705.167513	417.674	13.0932	o	4/26/2007/9:28:30 AM
3	CRM-397 hair	19.500	508.485124	253.746	13.0126	o	4/26/2007/9:37:09 AM

Statystyka(PRB)

Nr	NAZWA	PRG	Srednia [ppm]	SD [ppm]	Cv [%]
1	CRM-397 hair	3	12.70487	0.6041570	4.76

NIC NIPPON INSTRUMENTS CORPORATION





53

UWAGA!!!

**~~Stosuję certyfikowane materiały odniesienia
– moje wyniki pomiarów są automatycznie
miarodajne~~**

oczywisty błąd

MODAS

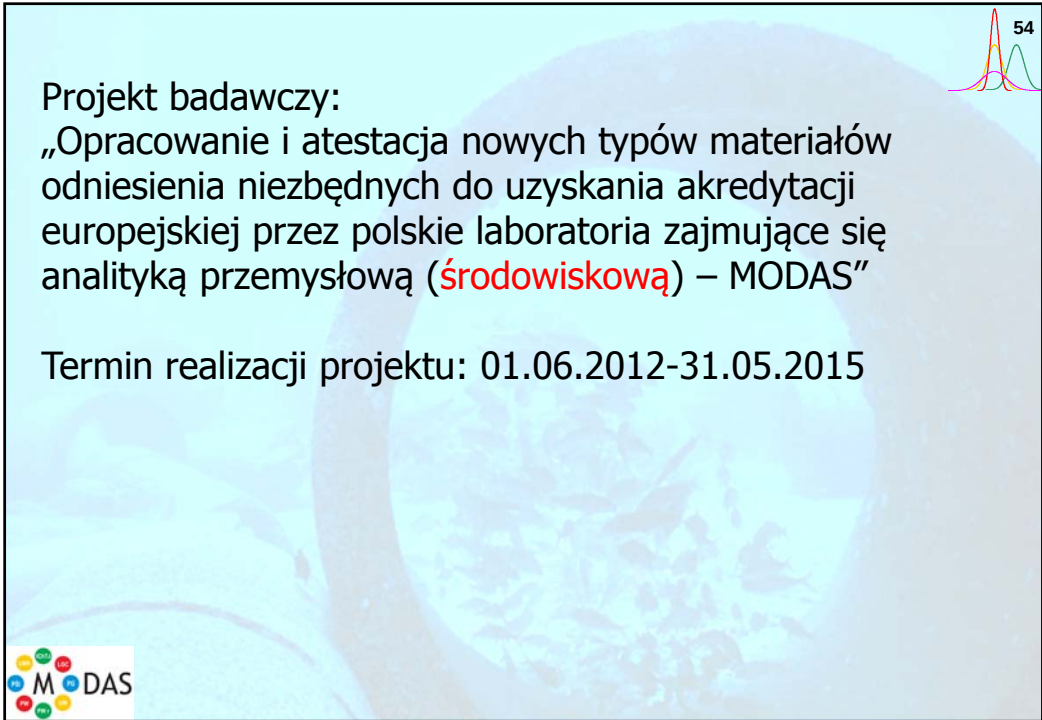


54

Projekt badawczy:
„Opracowanie i atestacja nowych typów materiałów
odniesienia niezbędnych do uzyskania akredytacji
europejskiej przez polskie laboratoria zajmujące się
analitiką przemysłową (**środowiskową**) – MODAS”

Termin realizacji projektu: 01.06.2012-31.05.2015

MODAS



55

MODAS – Członkowie Konsorcjum:

1. Politechnika Gdańska
2. Politechnika Warszawska
3. Politechnika Wrocławska
4. Politechnika Śląska
5. Uniwersytet Warszawski
6. Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
7. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie
8. LGC Standards Sp. z o.o.

M DAS

56

CRM w ramach MODAS:

- 1.
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.
- 6.

UMK IChTJ LGC

PŚI M PG DAS

PW PW r UW

<http://www.pg.gda.pl/chem/modas/>

M DAS

www.chem.pg.gda.pl/agrobiokap/



The diagram illustrates the Agrobiokap project workflow. It starts with 'Gleba z wysoką zawartością zanieczyszczeń inorganiczkowych' (Soil with high content of inorganic pollutants). This leads to 'Oporna kapusta' (Tolerant cabbage) through 'FITOREMEDIACJA' (Phytoremediation). The process involves 'WYKŁADZINOWANIE' (Fertilization) with 'W.W.A., P.C.B., C.d., C.k., Pb., Zn.' and 'BIODENATURALIZACJA' (Biodegradation). The final stage is 'BIOFUMIGACJA' (Biofumigation) using 'Zielonki biologiczne' (Biological green manure) and 'Biopreparaty' (Biopreparates). The project is supported by 'DOTACJE NA INNOWACJE' (Innovation Grants).

STRONA GŁÓWNA	Oś priorytetowa:	1. Badania i rozwój nowoczesnych technologii
KONSORCJUM	Działanie:	1.3. Wsparcie projektów B+R na rzecz przedsiębiorstw realizowanych przez jednostki naukowe
OPIS PROJEKTU	Poddziałanie:	1.3.1. Projekty rozwojowe
DZIAŁANIA PROMOCYJNE	Nazwa projektu:	Wykorzystanie kapusty białej na potrzeby fitoremediacji i biofumigacji gleby (AGROBIOKAP)
PLIKI DO POBRANIA	Nr projektu:	UDA-POIG.01.03.01-00-138/09-00 ANEKS NR UDA-POIG.01.03.01-00-138/09-02
WAŻNE LINKI	Rekomendowana kwota dofinansowania:	3 391 950,00 PLN
KONTAKT	Termin realizacji projektu:	01/04/2007-01/07/2013
LOGOWANIE		

Wykonanie strony współfinansowane przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego

INNOWACYJNA GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA INICJATYWA

UNIA EUROPEJSKA
Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego

Aktualizacja: 02.05.2011

© 2010 Politechnika Gdańska

Dziękuję za uwagę