

Chemiczne materiały odniesienia – teraźniejszość i przyszłość

Science
for a safer world



Bolesław Jerzak
LGC Standards Sp. z o.o.
boleslaw.jerzak@lgcstandards.com

**Materiałem wyjściowym do prezentacji były
autentyczne pytania i wątpliwości użytkowników
materiałów odniesienia**

Wstęp

Chemiczne materiały odniesienia –
właściwości i zastosowanie



Norma ISO 17025:2005

- 5.4.5.2, Uwaga 2: Zaleca się, aby techniki stosowane do określenia możliwości stosowania metody były jedną z niżej wymienionych albo ich kombinacją:
 - wzorcowanie z wykorzystaniem wzorców odniesienia lub materiałów odniesienia (...)
- 5.9.1 Laboratorium powinno mieć procedury sterowania jakością w celu monitorowania miarodajności podejmowanych badań i wzorcowań(...). Monitorowanie (...) może obejmować, nie ograniczając się do tego:
 - regularne korzystanie z certyfikowanych materiałów odniesienia (...)

Czego oczekujemy od certyfikowanych materiałów odniesienia

- Postulat opracowania *próbek etalonowych* stali i żeliwa, które powinny „odegrać dla chemików taką samą rolę, jak metr i kilogram w pomiarach długości i masy” – USA 1888
- Materiały odniesienia, dla których znana jest certyfikowana wartość danej cechy, są narzędziem pozwalającym na zapewnienie spójności wyników pomiarów chemicznych (Ewa Bułska, Metrologia Chemiczna, 2008)

Material odniesienia (RM)



- Materiał dostatecznie jednorodny i stabilny jeżeli chodzi o określone właściwości, który przyjęto jako odpowiedni do zamierzonego jego wykorzystania w **pomiarach** lub przy badaniu **cech nominalnych**.
- material, sufficiently homogeneous and stable with reference to specified properties, which has been established to be fit for its intended use in **measurement** or in examination of **nominal properties** (VIM)

7

Certyfikowany materiał odniesienia (CRM)



- Certyfikowany materiał odniesienia (CRM) to materiał odniesienia, któremu towarzyszy **dokumentacja** wystawiona przez **miarodajną instytucję** i podająca jedną lub więcej wartości określonej właściwości wraz ze związanymi z nimi **niepewnością** i **spójnością**, przy użyciu zwalidowanych procedur.
- **Reference material**, accompanied by documentation issued by an authoritative body and providing one or more specified property values with associated uncertainties and traceabilities, using valid procedures (VIM)

8

Rodzaje chemicznych materiałów odniesienia



- **Czyste substancje** z określoną czystością i/lub zawartością zanieczyszczeń
- **Roztwory wzorcowe** i mieszaniny gazowe, sporządzane zazwyczaj grawimetrycznie z czystych substancji
- **Matrycowe materiały odniesienia**, naturalne lub syntetyczne
- **Fizykochemiczne materiały odniesienia**, dla których określono właściwości, takie jak temperatura topnienia, lepkość, gęstość, współczynnik załamania światła i inne
- Materiały odniesienia stanowiące **obiekty** o określonych właściwościach, takich jak smak, zapach, liczba oktanowa i inne. Rozważanie spójności pomiarowej nie jest możliwe.

9

Rola chemicznych materiałów odniesienia



- **Kalibracja aparatury pomiarowej** - czyste substancje, roztwory wzorcowe i mieszaniny gazowe, fizykochemiczne materiały odniesienia.
- **Walidacja procedur analitycznych**, sprawdzanie poprawności stosowania procedur analitycznych – matrycowe materiały odniesienia (w rzadkich przypadkach – także kalibracja – niektóre analizy metalurgiczne)
- **Potwierdzanie kompetencji** laboratoriów i pojedynczych analityków

10

Pozornie wszystko jest w porządku, jednakże...



Problemy użytkowników – wybór właściwego materiału odniesienia



12

Wybór właściwego materiału odniesienia



Wybór właściwego materiału nie jest rzeczą prostą, jest obarczony ryzykiem rozmaitych pomyłek związanych z:

- Zgodnością matrycy materiału i badanych próbek (skład, postać fizyczna)
- Poziomem zawartości analitów w materiale
- Jakością certyfikatu
- Statusem materiału (RM czy CRM)
- Trwałością materiału (np. roztwory lotnych substancji w lotnym rozpuszczalniku)
- Niepewnością
- Terminologią
- Dostępnością materiału
- Spójnością pomiarową

13

Zgodność matrycy materiału odniesienia z próbkami



- Ogólne nazwy typu „ser”, „gleba” itp. mogą oznaczać matryce o zdecydowanie różnym składzie
- O podobieństwie może decydować nie tylko skład matrycy, ale także postać fizyczna materiału



14

Poziom zawartości analitów w materiale



- Jest oczywiste, że materiał odniesienia powinien mieścić się w zakresie metody pod względem matrycy, stężeń analitów itp., ideałem byłoby, aby seria materiałów odniesienia pokrywała cały zakres badanej metody.

(THE SELECTION AND USE OF REFERENCE MATERIALS, A BASIC GUIDE FOR LABORATORIES AND ACCREDITATION BODIES, EEE/RM/062rev3, EL/07-06/02/977)

- Jak często możliwe jest dążenie do ideału ?

15

Jakość certyfikatu



Certyfikat powinien być sporządzony zgodnie z zaleceniami Przewodnika ISO 31

16

Wytyczne Przewodnika ISO 31: 2000



- Certyfikat materiału odniesienia powinien zawierać:
 - nazwę i adres organizacji certyfikującej materiał odniesienia,
 - tytuł dokumentu (np. certyfikat analizy),
 - nazwa materiału,
 - numer kodowy i oznaczenie partii materiału,
 - opis materiału z podaniem wszystkich danych istotnych dla użytkownika, takich jak źródło materiału, skład itd.,
 - przewidywane zastosowanie materiału,
 - instrukcja prawidłowego stosowania, łącznie z przygotowaniem materiału (wstępne suszenie, otwieranie opakowania, rozpuszczanie lub rekonstrukcja próbki)

17

Wytyczne Przewodnika ISO 31: 2000



- Certyfikat materiału odniesienia powinien zawierać:
 - warunki przechowywania materiału,
 - informację o ewentualnych zagrożeniach stwarzanych przez materiał,
 - wartości certyfikowane i ich niepewności,
 - opis sposobu zapewnienia spójności pomiarowej,
 - wartości niecertyfikowane,
 - datę certyfikacji,
 - okres ważności materiału,
 - imię, nazwisko i podpis osoby odpowiadającej za certyfikację

18

Status materiału (RM czy CRM)



CRM to „materiał odniesienia, któremu towarzyszy dokumentacja wystawiona przez miarodajną instytucję”

- Dokumentacja towarzyszy wielu materiałom
- W wielu przypadkach użytkownicy nadają materiałom rangę wyższą niż rzeczywista
- Jak stwierdzić, czy instytucja jest „miarodajna”?

19

Trwałość materiału odniesienia



- Wytwórcy nie podejmują się wytwarzania matrycowych materiałów odniesienia o spodziewanej niskiej trwałości
- Inaczej jest w przypadku materiałów odniesienia do kalibracji
 - Roztwór wzorcowy węglowodorów aromatycznych w dwusiarczku węgla
 - Roztwór wzorcowy halometanów w heksanie ...
- Jaka jest rzeczywista wartość takich materiałów ?

20

Niepewność



Nie wszyscy wytwórcy podają niepewność rozszerzoną dla wartości przypisanych materiałowi.

21

Terminologia



- W wielu certyfikatach napotkać można określenia podanych wartości: *certyfikowana (certified)*, *przypisana (assigned)*, *odniesienia (reference)*, *uzgodniona (consensus)*, *informacyjna (informative)*...
- VIM stosuje następujące terminy:
 - Materiał odniesienia
 - Certyfikowany materiał odniesienia (przykład z VIM: surowica ludzka o przyporządkowanej wartości stężenia cholesterolu [...] użyta jako kalibrator lub materiał do kontroli jakości pomiaru)
 - Wzorzec pomiarowy (wzorcem pomiarowym jest m.in. zbiór roztworów referencyjnych kortizolu w surowicy ludzkiej)
 - Wzorzec pomiarowy pierwotny (poza VIM używany jest termin „Pierwotny [pierwszorzędowy] materiał odniesienia”)
 - Kalibrator

22

Dostępność materiału odniesienia



- Wbrew intencjom ISO dostęp do materiałów odniesienia jest systematycznie utrudniany w związku ze stosowaniem rozmaitych przepisów:
 - Ustawa o zapobieganiu narkomanii
 - Przepisy dotyczące towarów podwójnego zastosowania
 - Przepisy dotyczące importu materiałów biologicznych, skażonych gleb itp.

23

Spójność pomiarowa



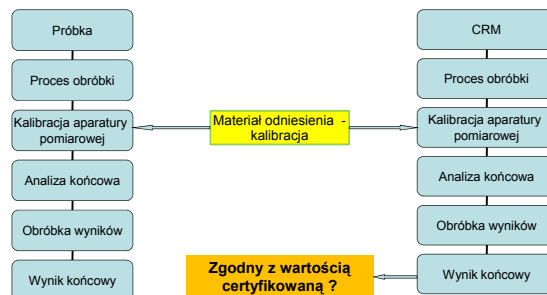
- *Materiały odniesienia, dla których znana jest certyfikowana wartość danej cechy, są narzędziem pozwalającym na zapewnienie spójności wyników pomiarów chemicznych*
- Nie zawsze jest jasne, co oznacza świadectwo spójności pomiarowej wyników (jeżeli jest)

24

Rola materiałów odniesienia w procesie pomiarów chemicznych



Specyficzna rola chemicznych materiałów odniesienia w procesie pomiarowym



Dwa rodzaje problemów

- Zapewnienie nieprzerwanego łańcucha wzorcowań
- Pojęcie „procedura pomiarowa” obejmuje cały proces analityczny, łącznie z pobieraniem próbek i obróbką próbki przed właściwym pomiarem.

27

Chemiczne materiały odniesienia a zapewnienie spójności pomiarowej

- Zamiast nieprzerwanego łańcucha wzorcowań pomiędzy [matrycowym] materiałem odniesienia a próbką mamy dowód poprawności wykonania analizy materiału.

28

Chemiczne materiały odniesienia a zapewnienie spójności pomiarowej

- Matrycowe certyfikowane materiały odniesienia z reguły pozwalają na sprawdzenie („skalibrowanie”) ograniczonego fragmentu procedury analitycznej

29

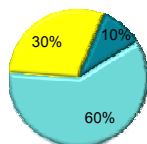
Materiały odniesienia a kontrola procesu analitycznego



Wg: Przygotowanie próbek do analizy – klucz do sukcesu analitycznego, Jacek Namieśnik, Ślesin, 2006

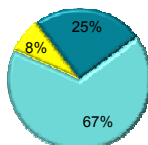


Źródła błędów



■ Pobieranie i przygotowanie próbek
■ Pomiar i kalibracja
■ Obróbka danych

Czas wykonania analizy



■ Pobieranie i przygotowanie próbek
■ Pomiar i kalibracja
■ Obróbka danych

31

Wciąż jeszcze...



- „Wynik oznaczenia jest tak dobry, jak osoba, która to oznaczenie przeprowadziła” (Peter Bode: „Zapewnienie jakości i kontrola wyników w pracach badawczych” w „Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiska”)



32

Co przyniesie przyszłość ?



Problemy czekające na rozwiązanie



- Prawidłowa ocena statusu i jakości chemicznych materiałów odniesienia sprawia użytkownikom kłopoty
- Na rozwiązanie czekają problemy związane z terminologią, jakością certyfikatów, jasnym określeniem statusu materiałów
- Doprecyzowania wymaga pojęcie spójności pomiarowej wyników pomiarów chemicznych

34

Problemy czekające na rozwiązanie



- Obecna generacja materiałów odniesienia i certyfikowanych materiałów odniesienia nie pozwala na objęcie kontrolą całego procesu analitycznego
- Jedną z proponowanych dróg rozwoju materiałów odniesienia jest nowa generacja, obejmująca szerszy zakres procedury analitycznej
- Paradoksalnie może to oznaczać wytwarzanie „mniej idealnych” materiałów odniesienia.

35

Problemy czekające na rozwiązanie



- Korzystne byłoby wprowadzenie porównań międzylaboratoryjnych dla wytwórców materiałów odniesienia, dotyczy to przede wszystkim (choć nie wyłącznie) wytwórców materiałów dla do kalibracji
- Poprawy wymaga wiedza użytkowników o wymaganiach metrologii chemicznej w połączeniu z ograniczeniami wynikającymi z natury pomiarów chemicznych

36