

Certyfikowane materiały odniesienia w procesie szacowania niepewności pomiaru

Wojciech Hyk
Wydział Chemii
Uniwersytetu Warszawskiego

CRM = fizyczna próbka + CERTYFIKAT



National Institute of Standards & Technology

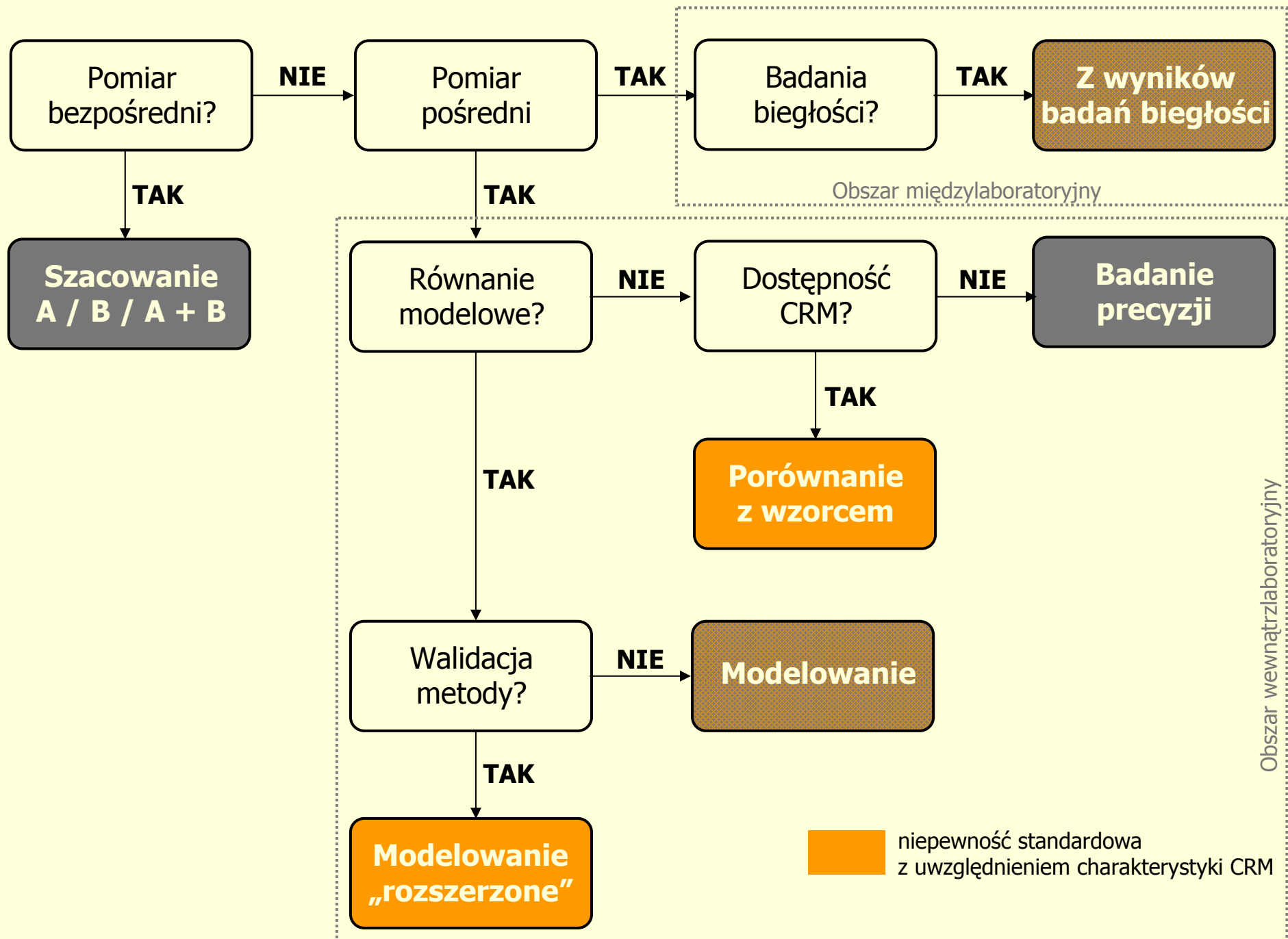
Certificate

Standard Reference Material 4967 Radioactivity Standard

Radionuclide	Radium-226 ^{(1)*}
Source identification	SRM 4967
Source description	Liquid in a 5-mL, flame-sealed NIST borosilicate-glass ampoule ⁽²⁾
Solution composition	Approximately 1.4 mol•L ⁻¹ HCl ⁽³⁾ containing 1.74 mg BaCl ₂ per gram of solution ⁽⁴⁾ and Ra ⁺² ⁽⁵⁾
Solution density	1.019 ± 0.001 g•mL ⁻¹ at 22 °C ⁽⁶⁾
Solution mass	5.1167 ± 0.0027 g ⁽⁷⁾
Radium-226 activity concentration	2729 Bq•g ⁻¹ ⁽⁸⁾
Reference time	1200 EST 9 September 1991
Overall uncertainty	1.18 percent ⁽⁹⁾
Half life	1600 ± 7 years ⁽¹⁰⁾
Calibration method	NIST pressurized "4π"γ ionization chamber "A" calibrated with the national radium standards ⁽¹¹⁾ , and confirmatory measurements ⁽¹²⁾

Rola materiałów odniesienia w systemie kontroli jakości pomiarów





Metoda analityczna

Przygotowanie próbki



Oznaczenie instrumentalne

Przygotowanie wzorców do konstrukcji krzywej kalibracyjnej



Krzywa kalibracyjna

Zawartość analitu w próbce

Modelowanie „rozszerzone”

- Równanie modelowe
- Źródła niepewności
 - Walidacja metody analitycznej
 - Krzywa kalibracyjna
 - Precyzja
 - Obciążenie
 - Rozcieńczanie, ważenie, przeliczanie jednostek
 - Inne
- Propagacja niepewności $\Rightarrow$ niepewność złożona wielkości wyznaczanej

Walidacja metody analitycznej

Konstrukcja i charakterystyka krzywej kalibracyjnej

Przykładowy zestaw wyników pomiarów...

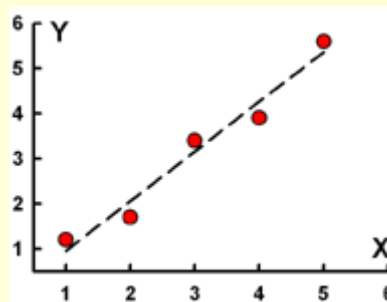
Lp.	$c_{wz} \pm u(c_{wz})$ [mg/L]	y_1	y_2	y_3
1	2.0 ± 0.0020	0.490	0.493	0.488
2	4.0 ± 0.0022	0.972	0.967	0.978
3	6.0 ± 0.0025	1.435	1.440	1.441
4	8.0 ± 0.0028	1.910	1.916	1.905
5	10.0 ± 0.0031	2.350	2.342	2.358

Walidacja metody analitycznej

Konstrukcja i charakterystyka krzywej kalibracyjnej

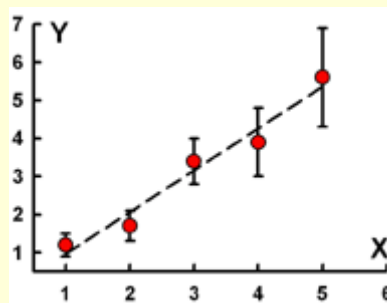
Wybór modelu regresji

- (x_i, y_i)



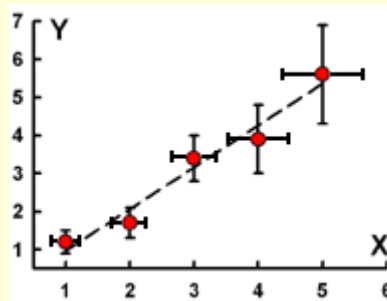
$$w_i = 1$$

- (x_i, y_i, w_i)



$$w_i = \frac{1}{u^2(y_i)}$$

- (x_i, y_i, W_i)



$$W_i = \frac{1}{u^2(y_i) + a^2 u^2(x_i)}$$

Walidacja metody analitycznej

Badanie obciążenia – funkcja odzysku

Przykładowy zestaw wyników pomiarów...

Nr próbki	$c_{\text{CRM}} \pm u(c_{\text{CRM}})$ [mg/L]	c [mg/L]
1	2.0 ± 0.0015	2.23
2	3.0 ± 0.0022	3.33
3	4.0 ± 0.0035	4.21
4	6.0 ± 0.0048	6.15
5	8.0 ± 0.0051	7.98



Funkcja odzysku: $c = \alpha c_{\text{CRM}} + \beta$

„Ślady” charakterystyki CRM w niepewności złożonej wielkości wyznaczonej

$$C = \left[c_{kal} \frac{1}{R} + \Delta \right] \times f_{prec} \times D_{rozcz} / m \dots$$

Czynnik systematyczny stały

$$u(\Delta) = \sqrt{u^2\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) + \left(\frac{\Delta}{t}\right)^2}$$

Krzywa kalibracyjna

$$u(c_{kal}) = \frac{1}{a} \sqrt{s_{y/x}^2 \left(\frac{1}{w(y_0)} + \frac{1}{\sum_{i=1}^n W_i} \right) + \frac{(\bar{y}_0 - \bar{Y})^2}{a^2} u^2(a)}$$

Czynnik systematyczny proporcjonalny

$$u(R) = \sqrt{u^2(\alpha) + \left(\frac{R-1}{t}\right)^2}$$