

Zapewnienie spójności pomiarów chemicznych w sytuacjach trudnych

Ewa Bulska



CENTRUM NAUK BIOLOGICZNO-CHEMICZNYCH / WYDZIAŁ CHEMII UNIwersytetu Warszawskiego

POLSKIE CENTRUM AKREDYTACJI
POLISH CENTRE FOR ACCREDITATION



Sygnatariusz EA MLA
EA MLA Signatory

CERTYFIKAT AKREDYTACJI LABORATORIUM BADAWCZEGO ACCREDITATION CERTIFICATE OF TESTING LABORATORY Nr AB 1525

Potwierdza się, że: / This is to confirm that:

UNIwersytet Warszawski
ul. Krakowskie Przedmieście 26/28, 00-927 Warszawa
CENTRUM NAUK BIOLOGICZNO-CHEMICZNYCH
UNIwersytetu Warszawskiego
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

spełnia wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005
meets requirements of the PN-EN ISO/IEC 17025:2005 standard

Akredytowana działalność jest określona w Zakresie Akredytacji Nr AB 1525
Accredited activity is defined in the Scope of Accreditation No AB 1525

Akredytacja pozostaje w mocy pod warunkiem przestrzegania
wymagań jednostki akredytującej określonych w kontrakcie Nr AB 1525
the requirements of Accreditation Body defined in the Contract No AB 1525

Certyfikat akredytacji ważny do dnia 17.08.2018 r.
The certificate of accreditation is valid until 17.08.2018



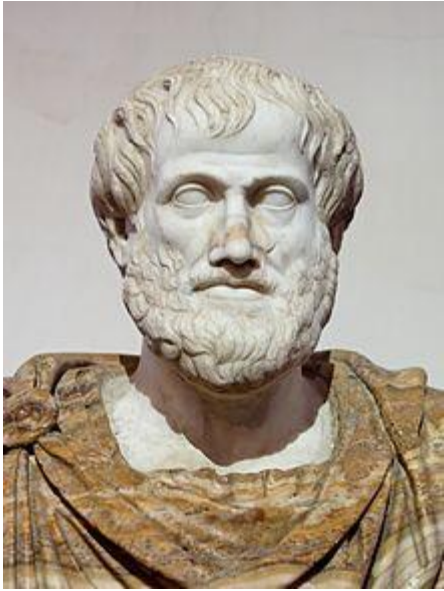
DYREKTOR
POLSKIEGO CENTRUM AKREDYTACJI

EUGENIUSZ W. ROGUSKI

Warszawa, 18 sierpnia 2014 roku

Laboratoria CNBCh UW oferują badania:

- **farmaceutyków**
(analiza pierwiastkowa, zawartość antybiotyków);
- **próbek środowiskowych**
(w tym wód i gleby) i żywności (w tym owoców);
- **kosmetyków**
(zawartość formaldehydu i nitrozoamin)
- **owoców i farmaceutyków** (zawartość rtęci).



„Jakość” jest jedną z dziewięciu przypadłości

(przypadłości: ilość, relacja, substancja, miejsce, czas, położenie, dyspozycja, czynność, procesy podlegania czynności)

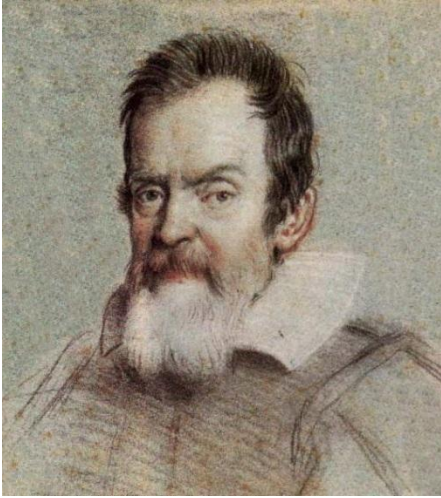
Arystoteles
(384 – 322 p.n.e.)

Arystoteles wyróżnia:

Jakości stałe (dyspozycja), które są trudne do zmiany;

Jakości zmienne (stany) mogące przechodzić w swoje przeciwieństwa.

Galileo Galilei (1564–1642)

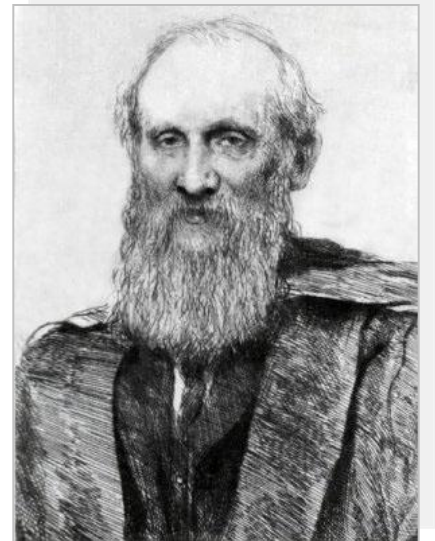


Policz to, co można policzyć, zmierz to, co można zmierzyć, a to, co jest niemierzalne, uczynić mierzalnym

Galileo Galilei

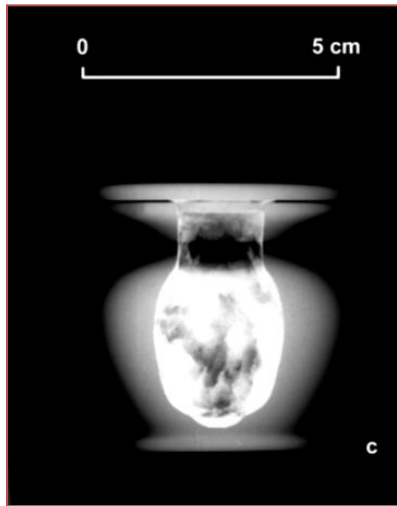
**Lord William Thomson Kelvin
(1824-1907)**

Jeżeli możesz zmierzyć to, o czym mówisz i wyrazić za pomocą liczb, to znaczy, że wiesz coś o tym; ale jeżeli nie możesz wyrazić tego liczbowo, twoja wiedza jest uboga i niesatysfakcjonująca.



WYNIK POMIARU

Miarodajny, to taki na którym można się oprzeć, polegać, któremu można wierzyć; kompetentny, właściwy, pewny



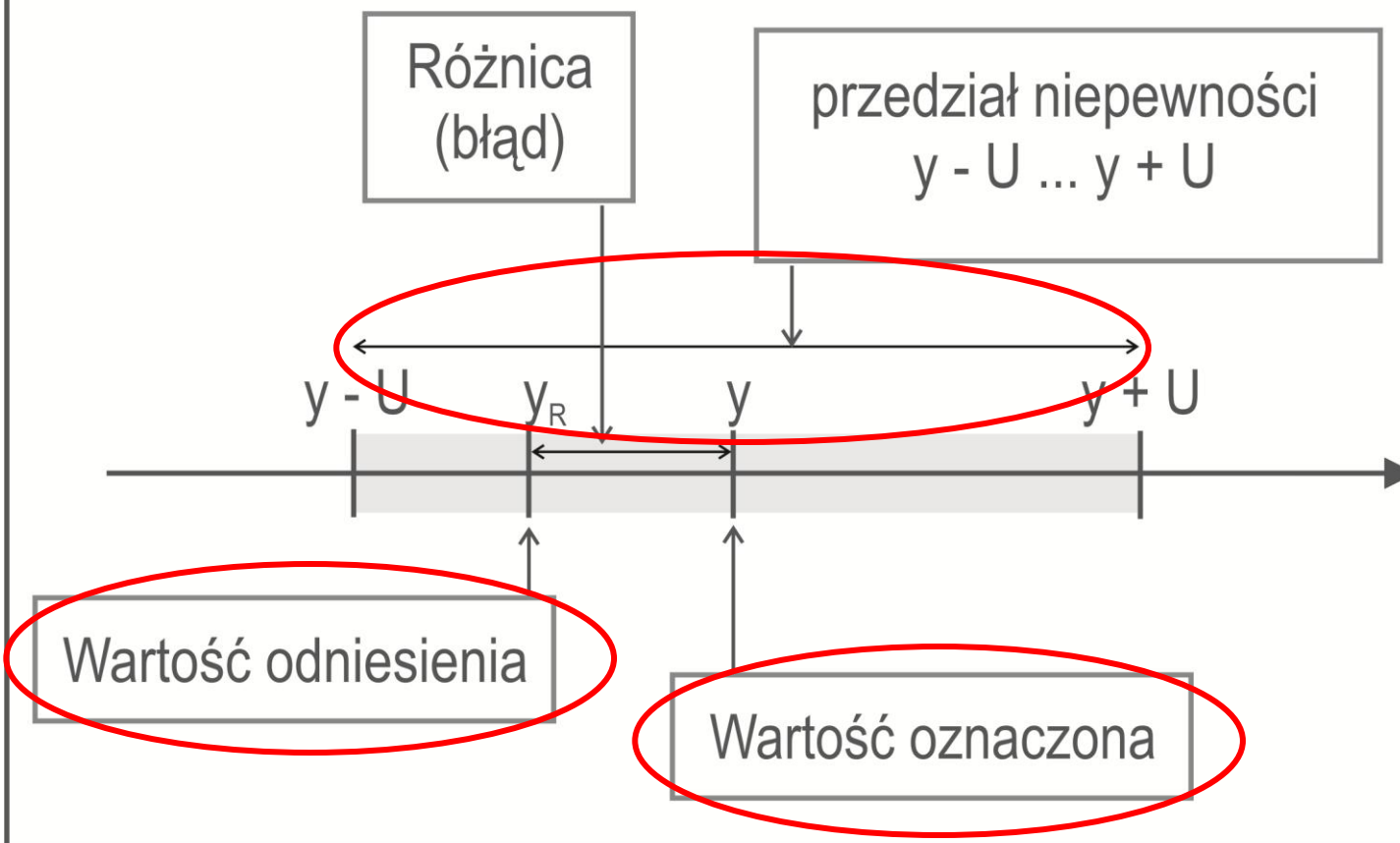
Miarodajny: dający gwarancję pewności, zasługujący na wiarę, zaufanie

Miarodajny: pewny, sprawdzony, wiarygodny, właściwy.

Wyniki miarodajne niosą za sobą informację, do której można mieć dostateczne zaufanie.

WYNIK POMIARU

Wartość, różnica, niepewność



Spójność pomiarowa:

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



chemicy

Spójność pomiarów masy

1 kg : prototyp

6 kopii

Polska

Słowenia

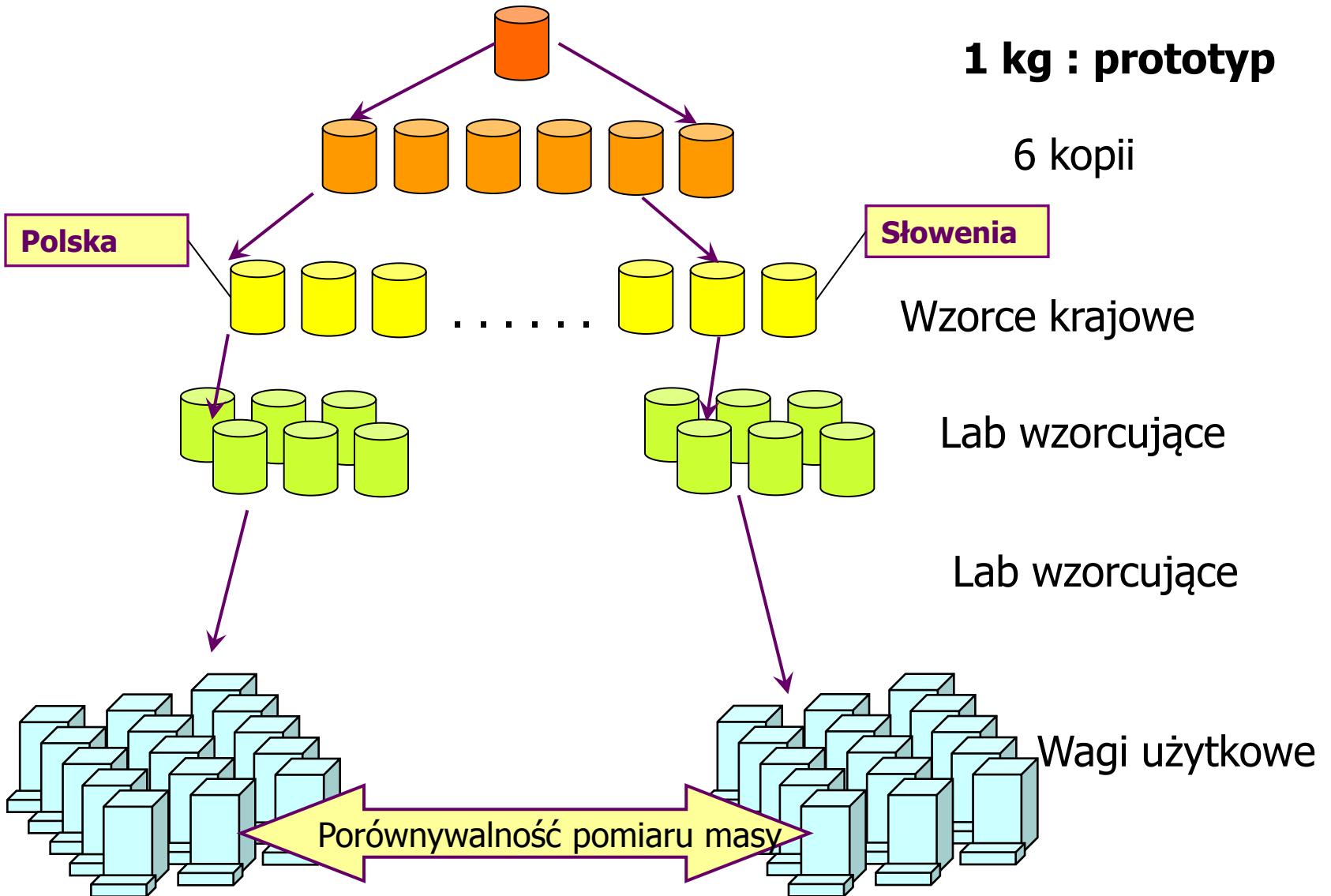
Wzorce krajowe

Lab wzorcujące

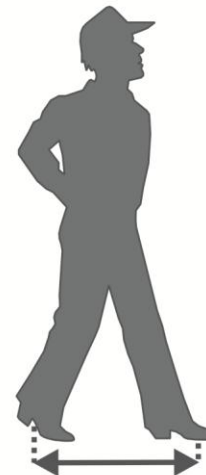
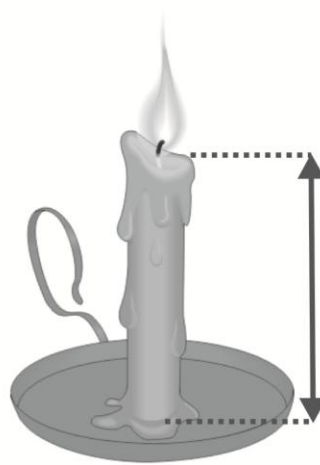
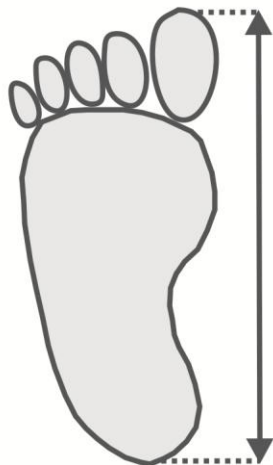
Lab wzorcujące

Wagi użytkowe

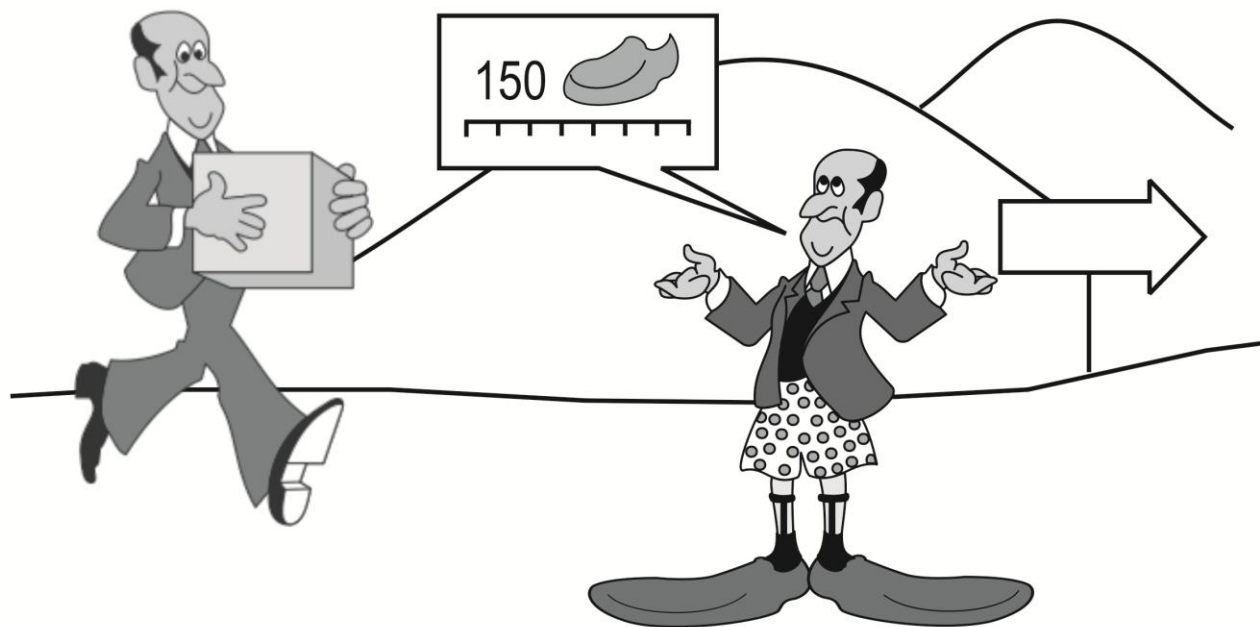
Porównywalność pomiaru masy



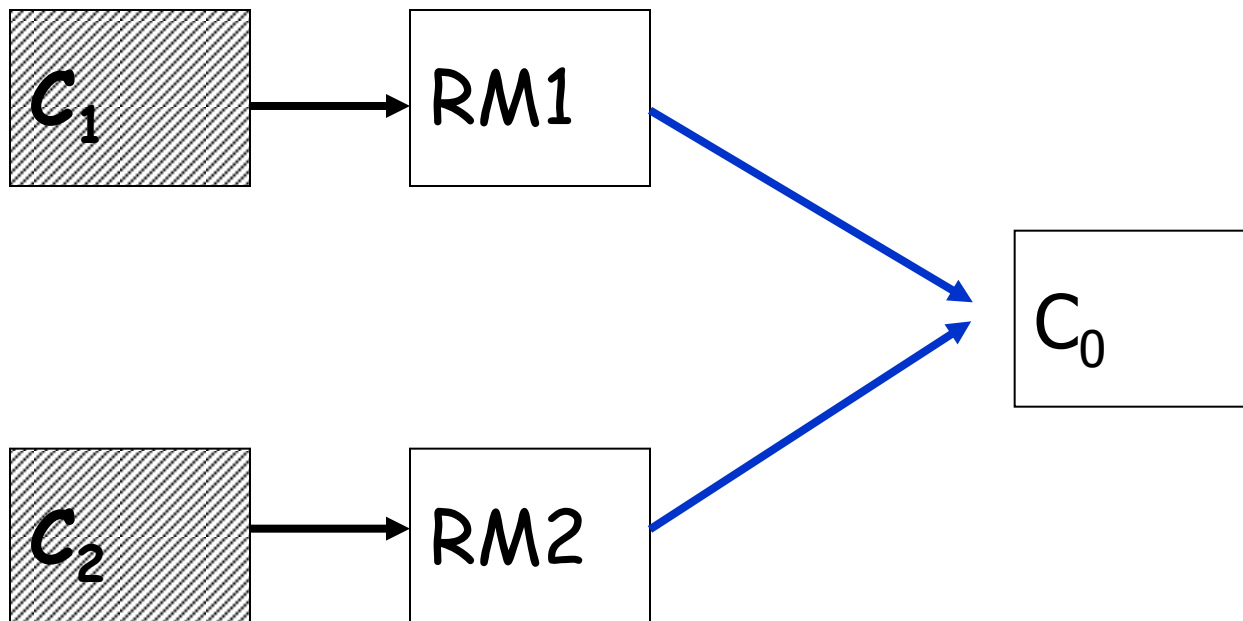
Umowne jednostki miar



Względność umownych jednostek miar



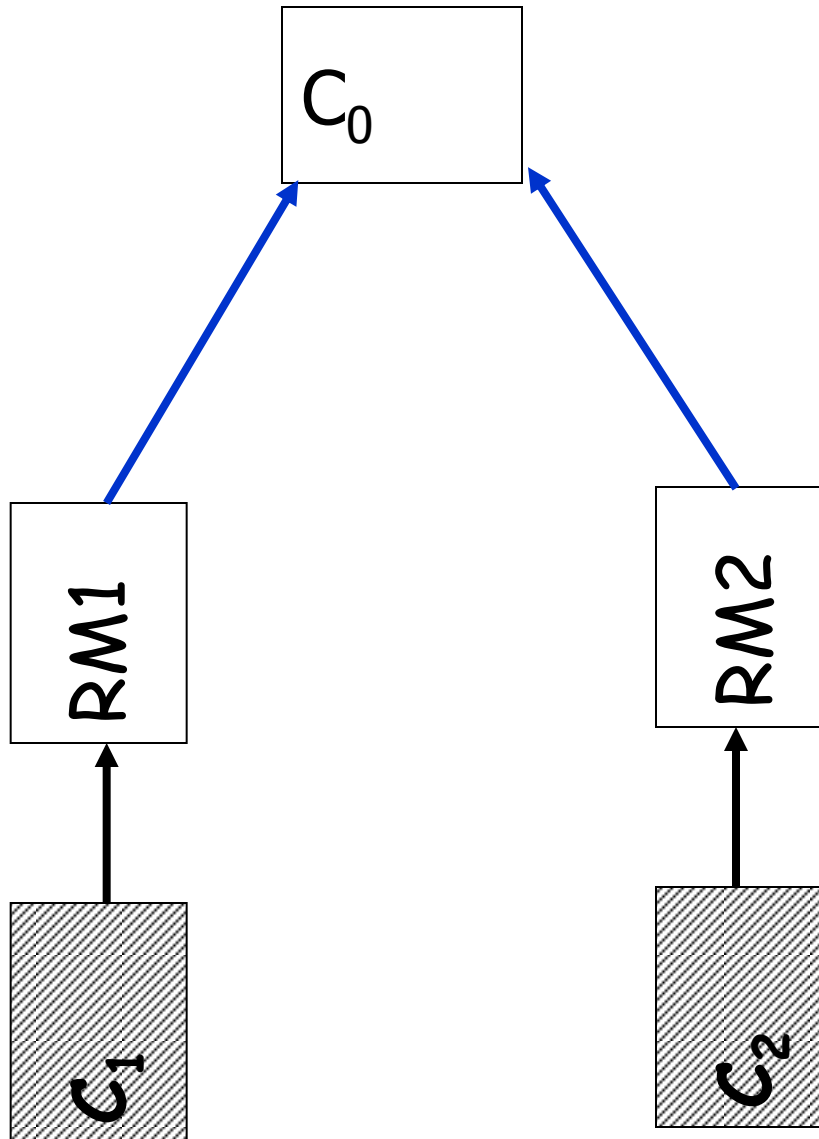
Spójność pomiarów chemicznych



Czy C_1 & C_2 są
porównywalne?

Tak, poprzez wspólny
wzorzec odniesienia

Spójność pomiarów chemicznych



Wartość odniesienia zdefiniowana operacyjnie

FOSFATAZA ZASADOWA ALKALINE PHOSPHATASE (ALP)

IFCC, bufor AMP z p-nitrofenylofosforanem
p-Nitrophenylphosphate, AMP buffer (IFCC)

197 U/l (37°C)

126 U/l (25°C)

DGKC, bufor DEA z p-nitrofenylofosforanem
p-Nitrophenylphosphate, DEA buffer (DGKC)

278 U/l (37°C)

178 U/l (25°C)

Sucha chemia / Dry chemistry

187 U/l

FOSFATAZA ZASADOWA ALKALINE PHOSPHATASE (ALP)

IFCC, bufor AMP z p-nitrofenylofosforanem
p-Nitrophenylphosphate, AMP buffer (IFCC)

349 U/l (37°C)

223 U/l (25°C)

DGKC, bufor DEA z p-nitrofenylofosforanem
p-Nitrophenylphosphate, DEA buffer (DGKC)

454 U/l (37°C)

290 U/l (25°C)

Sucha chemia / Dry chemistry

304 U/l



pomiar aktywności fosfataz

Spójność pomiarowa (powiązanie z wzorcami pomiarowymi)

Właściwość **wyniku pomiaru**, przy której wynik może być związany z odniesieniem poprzez udokumentowany, nieprzerwany łańcuch **wzorcowań**, z których każde wnosi swój udział do **niepewności pomiaru**.

UWAGA 1: W rozumieniu tej definicji „odniesieniem” może być definicja jednostki miary poprzez jej praktyczną realizację, procedura pomiarowa lub wzorzec pomiarowy.

UWAGA 2: Spójność pomiarowa wymaga ustalonej hierarchii wzorcowań.

UWAGA 3: specyfikacja odniesienia musi zawierać czas, kiedy odniesienie było użyte przy ustanawianiu hierarchii wzorcowania, wraz z jakąkolwiek inną istotną informacją metrologiczną o odniesieniu, taką jak informacja, kiedy wykonano pierwsze wzorcowanie w hierarchii wzorcowania.

p. 2.41: ISO Guide 99:2010 (VIM 3)

Spójność pomiarowa (powiązanie z wzorcami pomiarowymi)

Właściwość **wyniku pomiaru**, przy której wynik może być związany z odniesieniem poprzez udokumentowany, nieprzerwany łańcuch **wzorcowań**, z których każde wnosi swój udział do **niepewności pomiaru**.

UWAGA 1: W rozumieniu tej definicji „odniesieniem” może być definicja jednostki miary poprzez jej praktyczną realizację, procedura pomiarowa lub wzorzec pomiarowy.

UWAGA 2: Spójność pomiarowa wymaga ustalonej hierarchii wzorcowań.

UWAGA 3: specyfikacja odniesienia musi zawierać czas, kiedy odniesienie było użyte przy ustanawianiu hierarchii wzorcowania, wraz z jakąkolwiek inną istotną informacją metrologiczną o odniesieniu, taką jak informacja, kiedy wykonano pierwsze wzorcowanie w hierarchii wzorcowania.

p. 2.41: ISO Guide 99:2010 (VIM 3)

Spójność pomiarowa (powiązanie z wzorcami pomiarowymi)

Właściwość **wyniku pomiaru**, przy której wynik może być związany z odniesieniem poprzez udokumentowany, nieprzerwany łańcuch **wzorcowań**, z których każde wnosi swój udział do **niepewności pomiaru**.

UWAGA 1: W rozumieniu tej definicji „odniesieniem” może być definicja jednostki miary poprzez jej praktyczną realizację, **procedura pomiarowa** lub wzorzec pomiarowy.

UWAGA 2: Spójność pomiarowa wymaga ustalonej hierarchii wzorcowań.

UWAGA 3: specyfikacja odniesienia musi zawierać czas, kiedy odniesienie było użyte przy ustanawianiu hierarchii wzorcowania, wraz z jakąkolwiek inną istotną informacją metrologiczną o odniesieniu, taką jak informacja, kiedy wykonano pierwsze wzorcowanie w hierarchii wzorcowania.

p. 2.41: ISO Guide 99:2010 (VIM 3)

Spójność pomiarowa (powiązanie z wzorcami pomiarowymi)

Właściwość **wyniku pomiaru**, przy której wynik może być związany z odniesieniem poprzez udokumentowany, nieprzerwany łańcuch **wzorcowań**, z których każde wnosi swój udział do **niepewności pomiaru**.

UWAGA 1: W rozumieniu tej definicji „odniesieniem” może być definicja jednostki miary poprzez jej praktyczną realizację, procedura pomiarowa lub **wzorzec pomiarowy**.

UWAGA 2: Spójność pomiarowa wymaga ustalonej hierarchii wzorcowań.

UWAGA 3: specyfikacja odniesienia musi zawierać czas, kiedy odniesienie było użyte przy ustanawianiu hierarchii wzorcowania, wraz z jakąkolwiek inną istotną informacją metrologiczną o odniesieniu, taką jak informacja, kiedy wykonano pierwsze wzorcowanie w hierarchii wzorcowania.

p. 2.41: ISO Guide 99:2010 (VIM 3)

Spójność pomiarowa (powiązanie z wzorcami pomiarowymi)

Właściwość **wyniku pomiaru**, przy której wynik może być związany z odniesieniem poprzez udokumentowany, nieprzerwany łańcuch **wzorcowań**, z których każde wnosi swój udział do **niepewności pomiaru**.

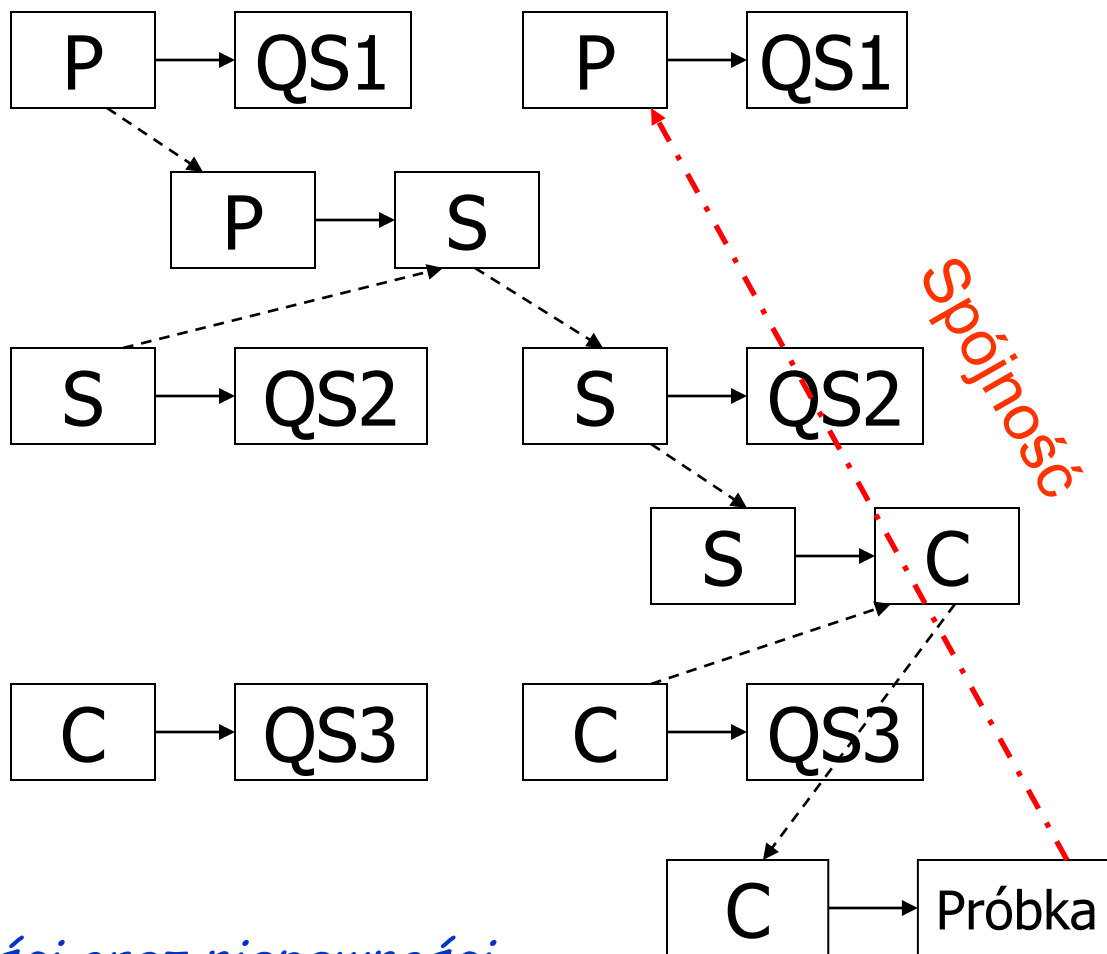
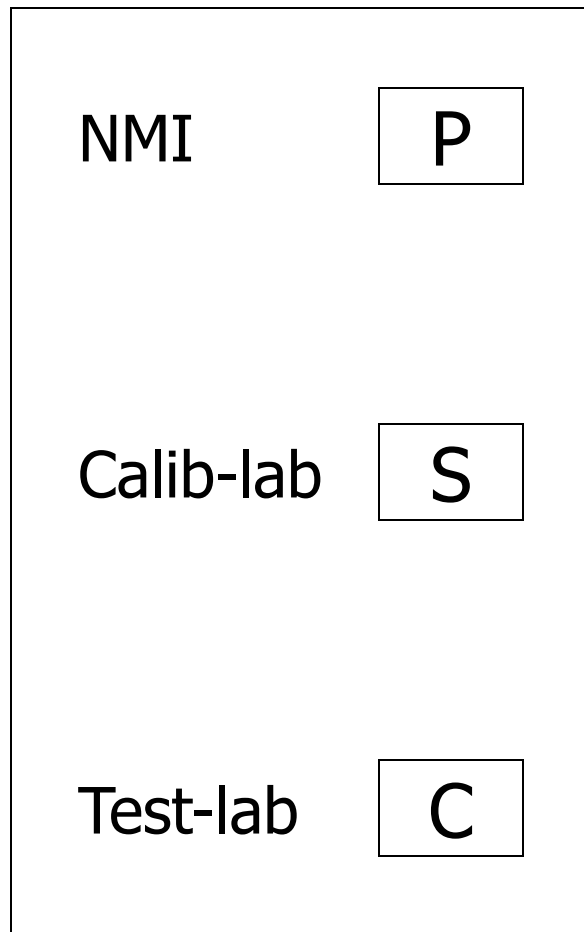
UWAGA 1: W rozumieniu tej definicji „odniesieniem” może być definicja jednostki miary poprzez jej praktyczną realizację, procedura pomiarowa lub wzorzec pomiarowy.

UWAGA 2: Spójność pomiarowa wymaga ustalonej hierarchii wzorcowań.

UWAGA 3: specyfikacja odniesienia musi zawierać czas, kiedy odniesienie było użyte przy ustanawianiu hierarchii wzorcowania, wraz z jakąkolwiek inną istotną informacją metrologiczną o odniesieniu, taką jak informacja, kiedy wykonano pierwsze wzorcowanie w hierarchii wzorcowania.

p. 2.41: ISO Guide 99:2010 (VIM 3)

Spójność w czasie



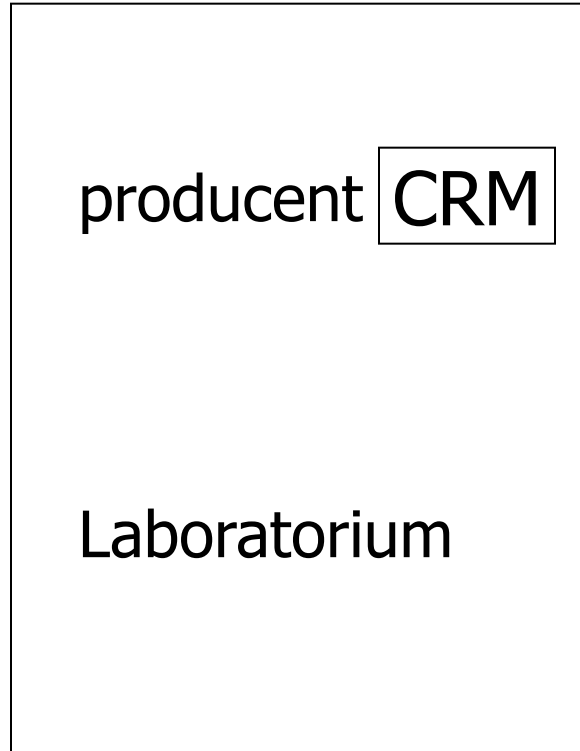
Propagacja wartości oraz niepewności

Idem for Certified RM

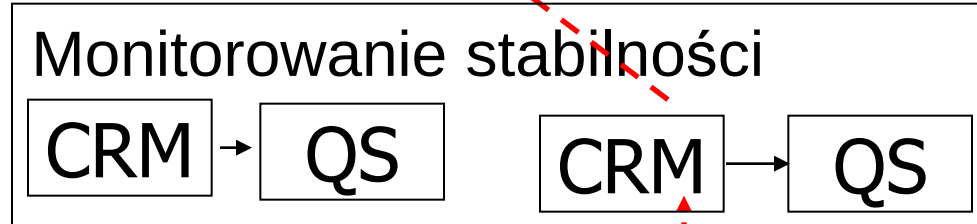
Spójność w czasie



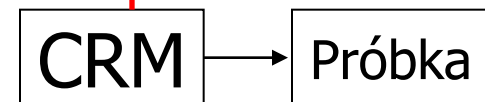
*Spójne z SI via
Uznane miedzynorodowo porównania*



CRM : wytwarzanie i certyfikacja



Propagacja wartości oraz niepewności



Spójność

Oznaczanie azotanów(V) w materiale roślinnym za pomocą chromatografii jonowej

Przygotowanie próbki

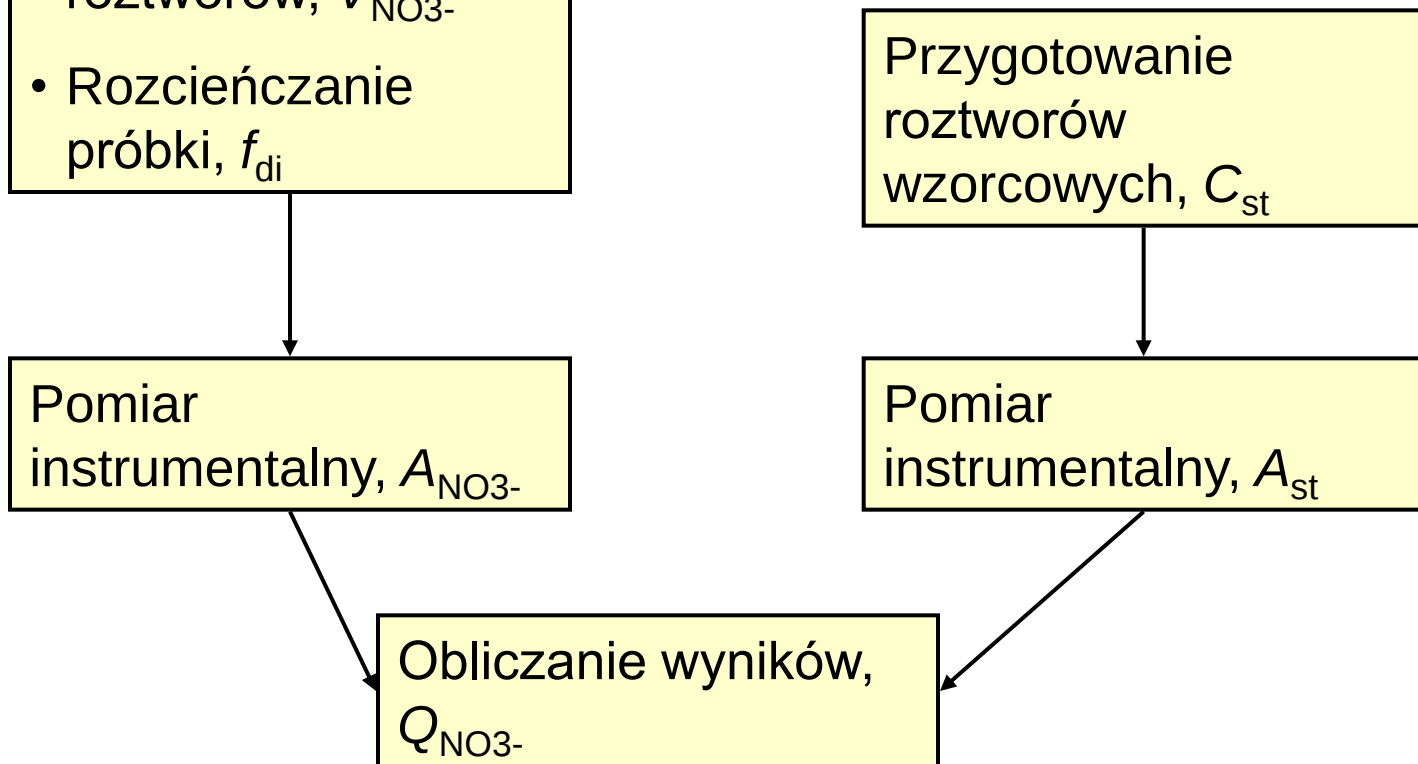
- Ważenie, m
- Ekstrakcja, R
- Przygotowanie roztworów, $V_{\text{NO}_3^-}$
- Rozcieńczanie próbki, f_{di}

Pomiar instrumentalny, $A_{\text{NO}_3^-}$

Obliczanie wyników,
 $Q_{\text{NO}_3^-}$

Przygotowanie roztworów wzorcowych, C_{st}

Pomiar instrumentalny, A_{st}



Wykazanie spójności

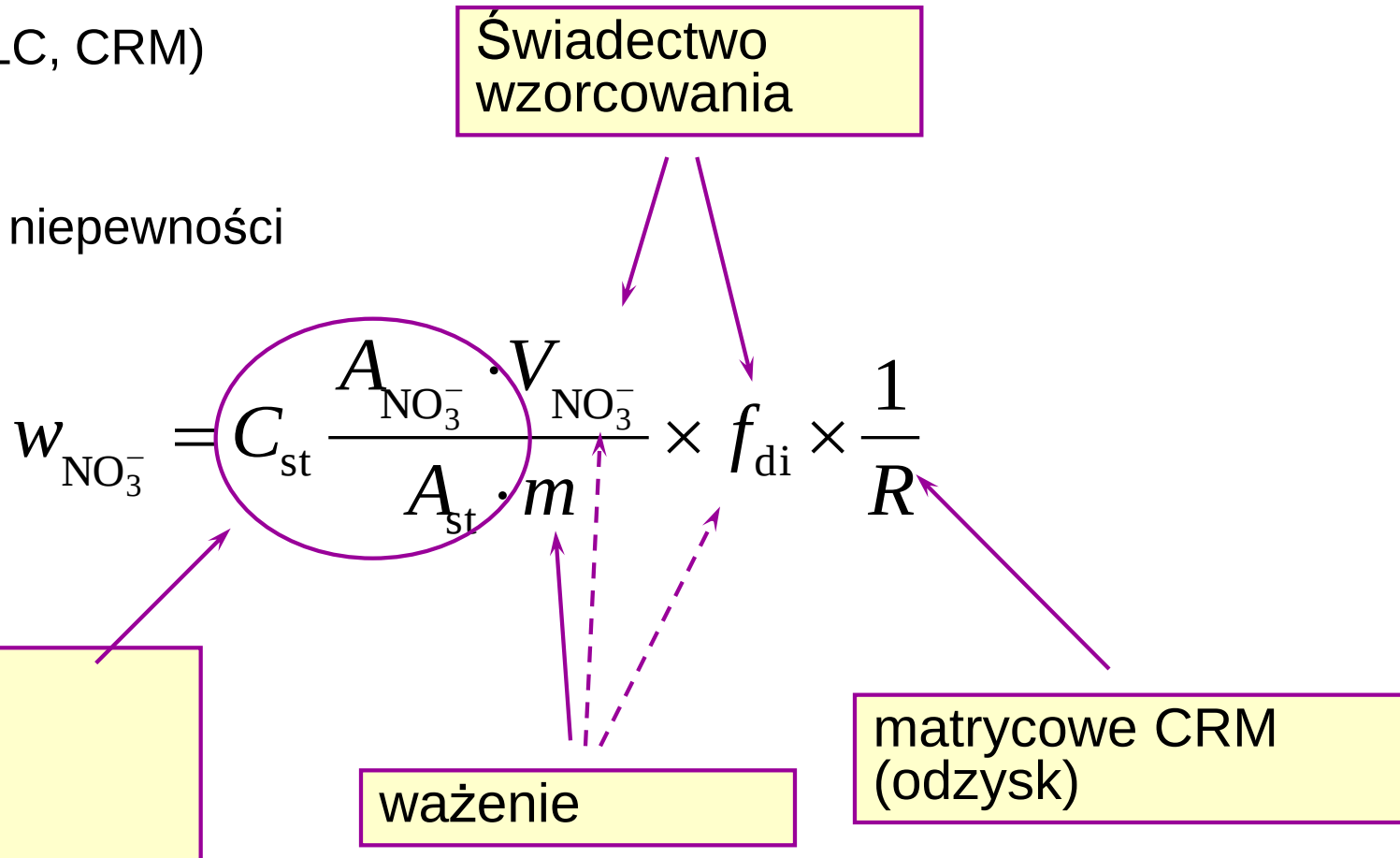
① wartość mierzona: zawartość azotanów w materiale roślinnym

② równanie modelowe

③ walidacja (ILC, CRM)

④ spójność

⑤ szacowanie niepewności



CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM® - BD273

Wartość certyfikowana jest spójna
z układem SI

Certyfikat jest ważny przez rok
po dostarczeniu CRM
Minimalna odważka próbki 1 g

TOASTED BREAD		
	Mass Fraction	
	Certified value ¹⁾ [ng/g]	Uncertainty ²⁾ [ng/g]
Acrylamide	425	29
1) Unweighted mean value of 11 accepted sets of data obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value is traceable to the SI. 2) Expanded uncertainty with a coverage factor of $k = 2$, according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurements, corresponding to a level of confidence of about 95 %.		

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 1 g.

NOTE

European Reference Material ERM®-BD273 was produced and certified under the responsibility of the IRMM according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials® co-operation agreement between BAM-IRMM-LGC. Information on these guidelines is available on the internet (<http://www.erm-crm.org>).

Accepted as an ERM®, Geel, December 2008

Signed:



Prof. Dr. Hendrik Emons
Unit for Reference Materials
EC-JRC-IRMM
Retieseweg 111
2440 Geel, Belgium

... is intended for method validation
and quality control purposes.

DESCRIPTION OF THE SAMPLE

The matrix material ERM-BD273, consists of 30 g of toasted bread powder of particle size smaller than 500 µm, stored in amber glass bottles under inert atmosphere and kept at a temperature of - 20 °C until delivery.

ANALYTICAL METHODS USED FOR CERTIFICATION

The participant laboratories applied validated methodologies of their own choice which in all cases included a mass spectrometric detection, coupled to different separation techniques, either gas chromatography or high performance liquid chromatography. Chromatographic columns employed differed in their dimensions and stationary phases. Diverse sample extraction strategies and clean up procedures were used and in some cases derivatisation by bromination was applied. Quantification was performed by mass spectrometry in the presence of an isotopically labelled standard, either deuterated acrylamide or $^{13}\text{C}_3$ acrylamide, employing instrumental conditions and focusing on identification and quantification ions which varied from one method to the other.

PARTICIPANTS

- Eurofins, Wiertz-Eggert-Jörissen, Hamburg (DE)
- Lebensmittelversuchsanstalt, Wien (AT)
- VWA Keuringsdienst van Waren, Eindhoven (NL)
- Lebensmittelchemisches Institut, Köln (DE)
- Kantonales Labor, Zürich (CH)
- Dublin Public Analyst Laboratory, Dublin (IE)
- National Food Administration, Uppsala (SE)
- German Research Centre of Food Chemistry, Garching (DE)
- Nestle Research Center, Lausanne (CH)
- General Chemical State Laboratory, Food and Environment Division, Athens (EL)
- Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt, Stuttgart (DE)
- Chemisches und Veterinäruntersuchungsamt, Sigmaringen (DE)
- European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Geel (BE)
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (DE)

The German Research Centre of Food Chemistry contributed to the material characterisation with three different methods, each of them having a different laboratory code assigned.

SAFETY INFORMATION

The usual laboratory safety precautions apply.

INSTRUCTIONS FOR USE

ERM-BD273 is intended for method validation and quality control purposes. The certified value has been assigned to the material as is, no dry mass correction has been applied. Nevertheless the water content of 2.7 ± 0.2 g/100 g has been estimated by Karl Fischer Titration (on 8 units randomly chosen).

STORAGE

Upon receipt, the unopened bottles of the material should be kept at a temperature equal to or lower than - 20 °C for long-term storage. However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

LEGAL NOTICE

Neither IRMM, its contractors nor any person acting on their behalf:

(a) make any warranty or representation, express or implied, that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or

(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of IRMM.

NOTE

A detailed technical report is available on www.erm-crm.org. A paper copy can be obtained from IRMM on request.

European Commission – Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
Retieseweg 111, B - 2440 Geel (Belgium)
Telephone: +32-(0)14-571.722 - Telefax: +32-(0)14-590.40

Ocena istotności metrologicznej parametrów spójności pomiarowej

Wielkości, które muszą być zmierzone (zawarte w równaniu modelowym)

Masa próbki

Objętość roztworu / rozcieńczanie

Sygnał analityczny (absorbancja / pH)

Wielkości, które muszą być zmierzone (NIE zawarte w równaniu modelowym)

Temperatura prowadzenia reakcji: $15\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$

Czas suszenia: $50\text{ min} \pm 1\text{ min}$

Ocena istotności metrologicznej parametrów spójności pomiarowej

**Wielkości, które są określane umownie:
“optymalne” / “stabilne”**

temperatura otoczenia dla odczynników: “w chłodnym miejscu”

warunki przechowywania próbek: „w stanie zamrożonym”

warunki ekstrakcji: przy pH około 4,5

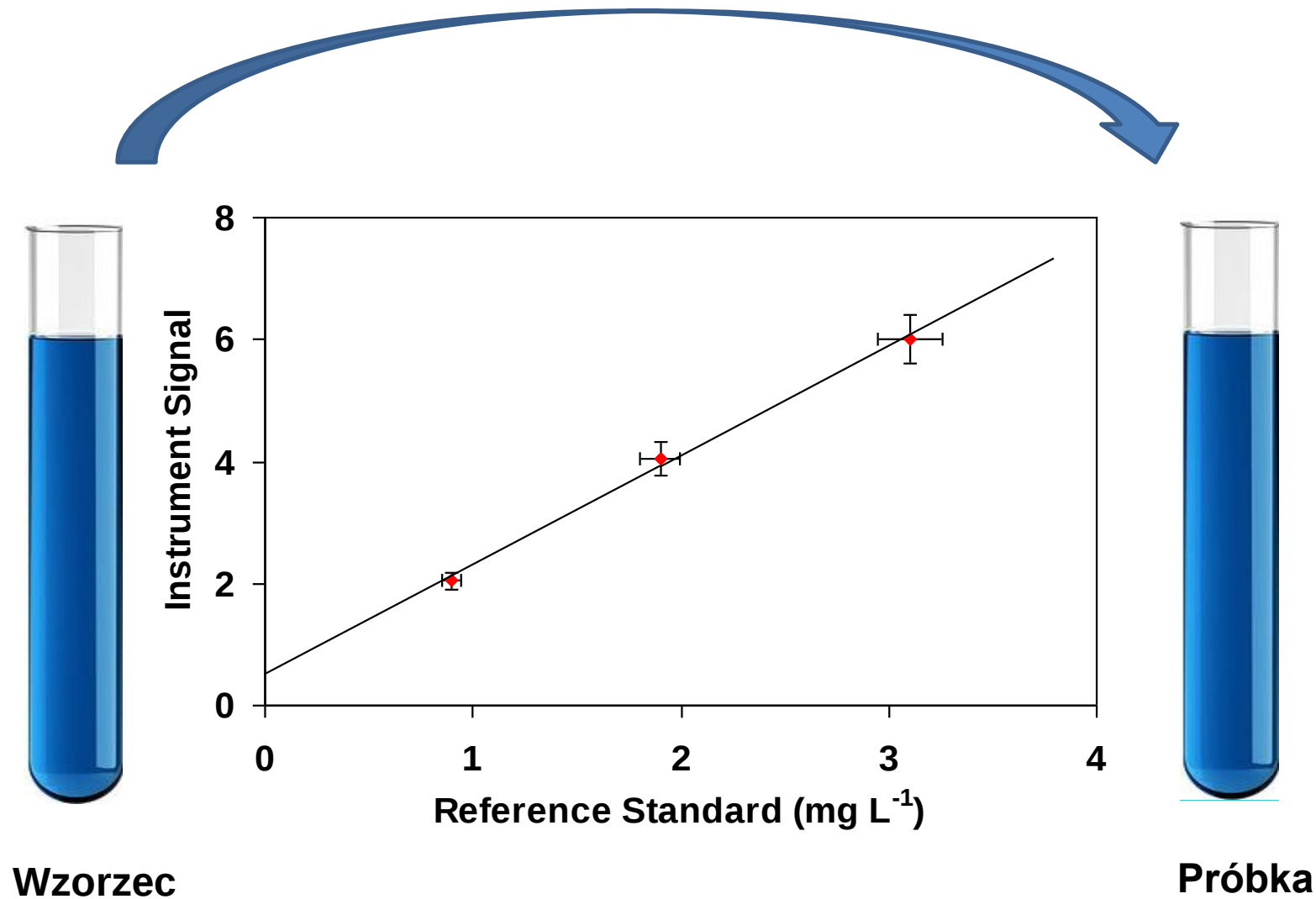
przepływ gazy: 4,5 L/min

skład fazy ciekłej w HPLC

PODSUMOWANIE

- Każdy przypadek wymaga indywidualnego podejścia
- Kryterium wyboru scenariusza zapewnienia spójności powinno wynikać z analizy „istotności” danego parametru
- Analiza z zachowaniem zasad:
 - dobrej profesjonalnej praktyki
 - uwzględnienia stopnia ryzyka

Kalibrowanie / wzorcowanie



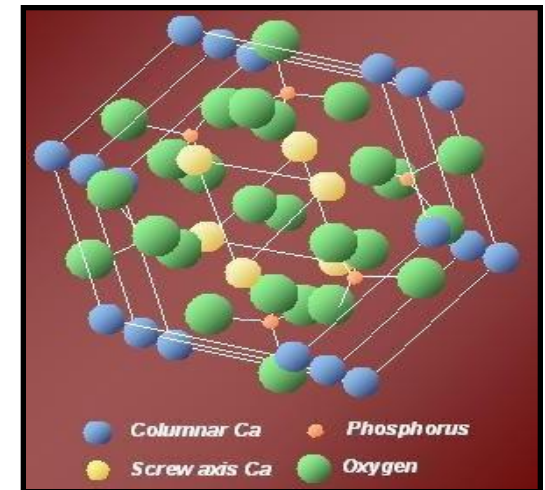
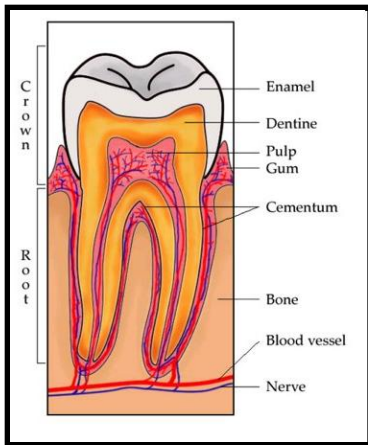
Tkanki twarde : kości

Kryształy apatyty: prosty model tkanek

Ca

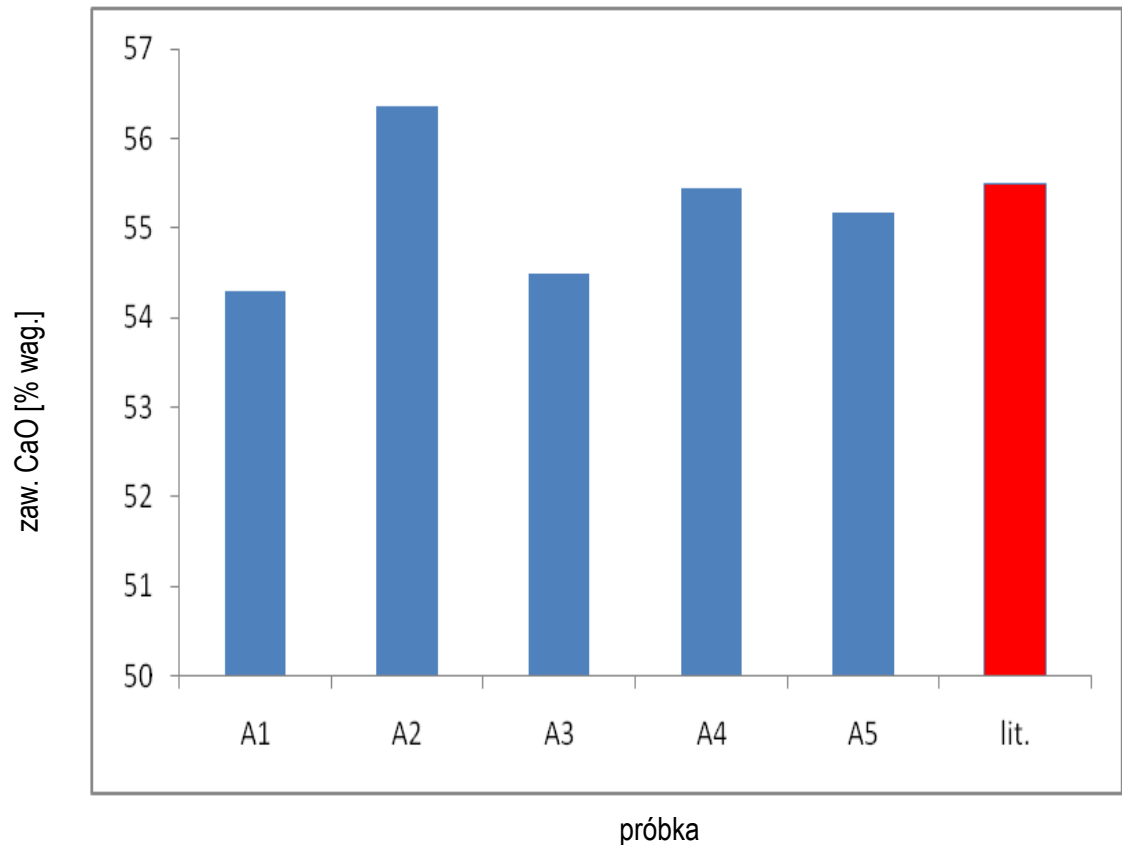
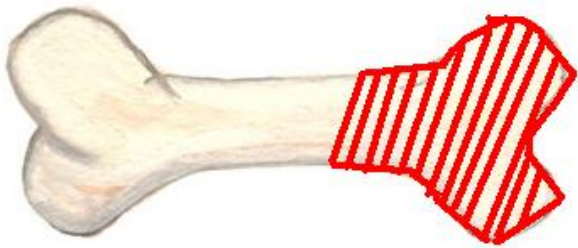


P



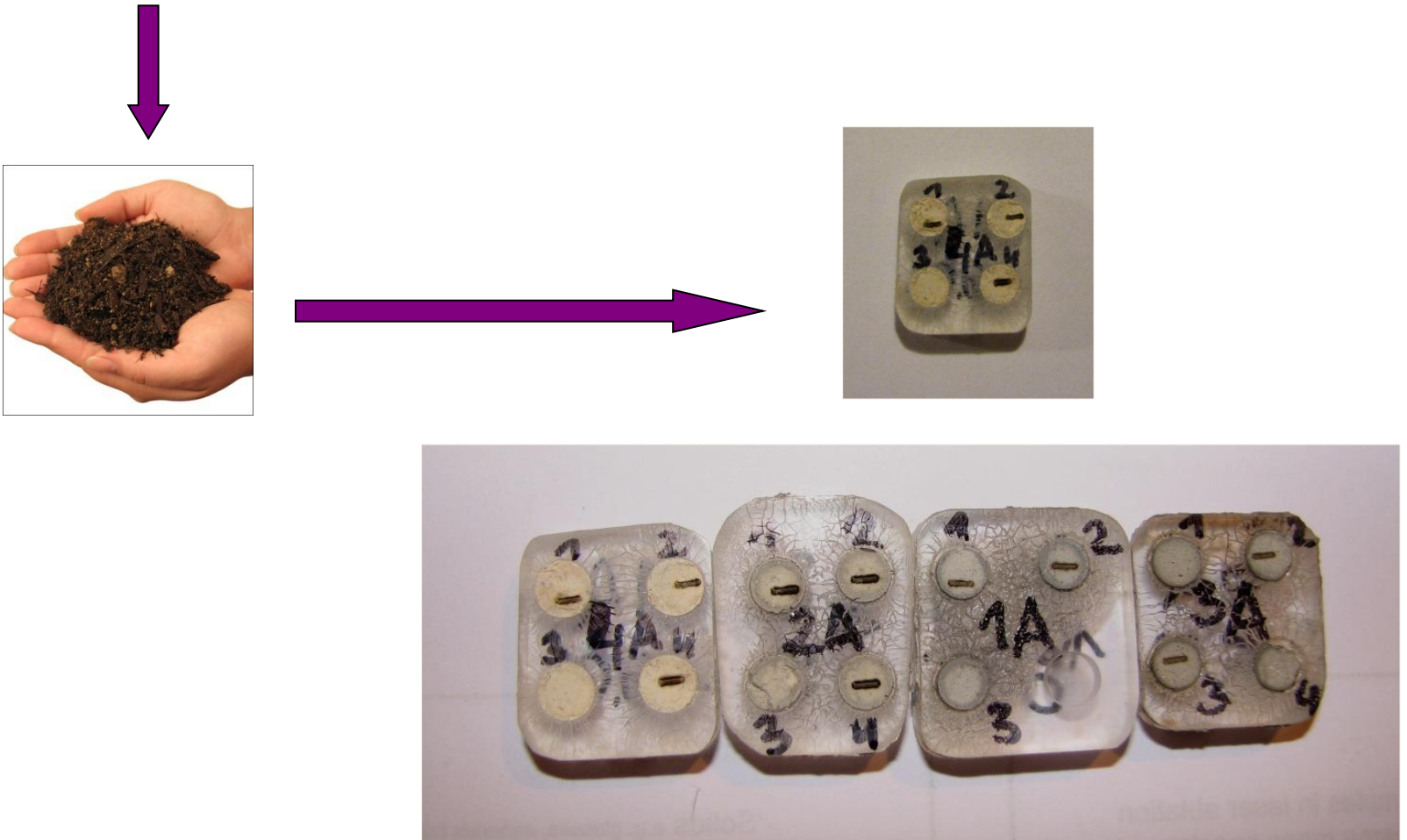
Tkanki twarde : kości

- ^{42}Ca : jako wzorzec wewnętrzny
- CaO w naturalnym apatycie : 55,5 %

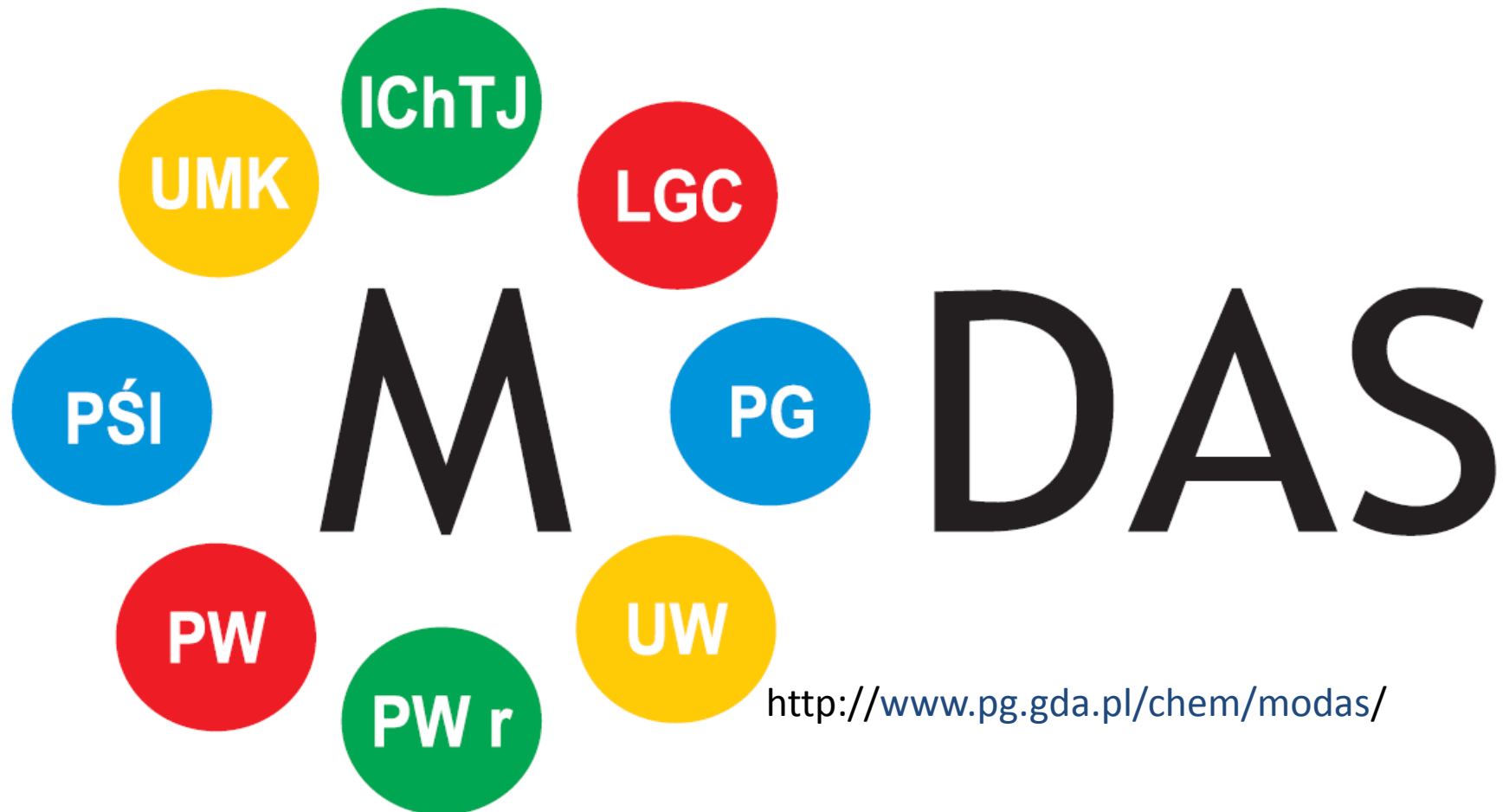


Proszki i pyły

Jak przygotować wzorzec odniesienia ??



Opracowanie i atestacja nowych typów materiałów odniesienia niezbędnych do uzyskania akredytacji europejskiej przez polskie laboratoria zajmujące się analityką przemysłową (środowiskową)



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



Materiał	Kod	Matryca	Pochodzenie
MODAS 2	M-2 BotSed	Osad denny	Pobrany z dna Wisły koło Włocławka
MODAS 3	M3-HerTis	Mączka śledziowa	Morze Północne
MODAS 4	M4-CormTis	Mięśnie piersiowe kormorana	Republika Czeska
MODAS 5	M5-CodTis	Mięśnie dorsza	Morze Bałtyckie

ZAWARTOŚĆ WODY

Material	Zawartość wody, % IChTJ	Zawartość wody, % UW
M-2 BotSed	3,0	4,3
M-3 HerTis	5,9	6,9
M-4 CormTis	4,5	5,1
M-5 CodTis	4,1	5,6

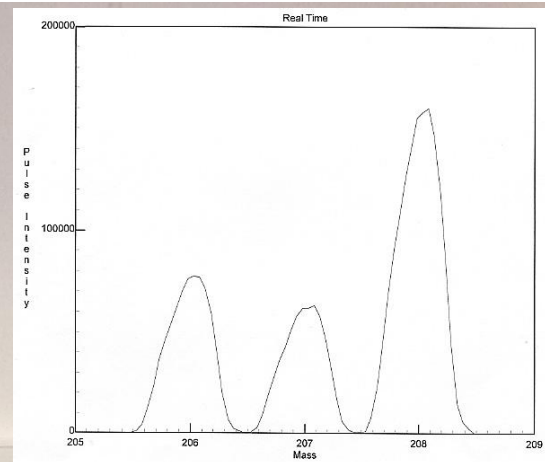
M2 : $T = 105\text{ }^{\circ}\text{C} / 24\text{ h}$

M3, M4, M5 : $T = 85\text{ }^{\circ}\text{C} / 48\text{ h}$

ICP-MS

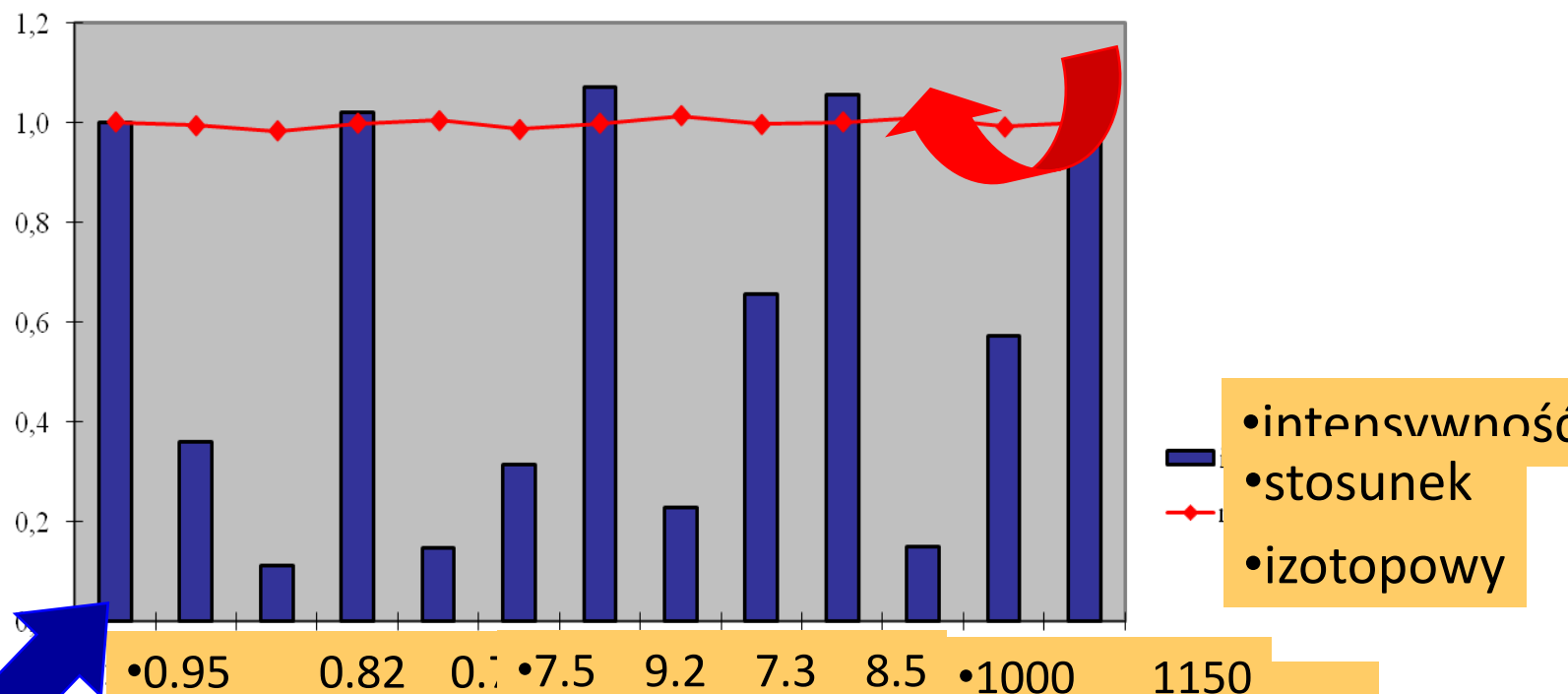
ID ICP-MS

	Osad denny MODAS 2	Tkanka śledzia MODAS 3	Tkanka kormorana MODAS 4	Tkanka dorsza MODAS 5
Izotop	Zawartość [µg/g] ± niepewność [µg/g]			
¹⁰⁷ Ag	2,01 ± 0,28	0,040 ± 0,002	<GW	<GW
¹³⁸ Ba	323,2 ± 7,9	2,448 ± 0,107	<GW	1,586 ± 0,007
¹¹¹ Cd	2,77 ± 0,41	0,337 ± 0,035	0,010 ± 0,001	<GW
⁵⁹ Co	12,31 ± 1,44	0,111 ± 0,010	0,041 ± 0,004	0,017 ± 0,002
⁵² Cr	148,9 ± 14,8	0,641 ± 0,047	0,953 ± 0,043	0,487 ± 0,041
⁶³ Cu	45,13 ± 4,87	3,811 ± 0,167	24,897 ± 1,089	2,170 ± 0,095
⁵⁷ Fe	56711 ± 8828	357,0 ± 18,2	318,1 ± 16,2	19,85 ± 1,01
⁵⁵ Mn	2126 ± 189	6,299 ± 0,450	2,559 ± 0,183	1,287 ± 0,092
⁶⁰ Ni	55,85 ± 6,38	1,162 ± 0,062	0,440 ± 0,033	<GW
²⁰⁸ Pb	41,96 ± 3,82	0,088 ± 0,003	2,367 ± 0,070	<GW
⁸⁸ Sr	283,5 ± 16,7	265,7 ± 26,25	0,203 ± 0,023	4,655 ± 0,530
²⁰⁵ Tl	0,66 ± 0,11	<GW	<GW	<GW
⁶⁶ Zn	387,6 ± 25,8	119,5 ± 8,1	72,22 ± 4,90	22,78 ± 1,54
¹⁸⁰ Hf	6,58 ± 0,30	0,070 ± 0,010	<GW	<GW
¹²¹ Sb	1,12 ± 0,16	<GW	0,025 ± 0,007	<GW
¹¹⁸ Sn	5,08 ± 0,60	<GW	0,023 ± 0,007	<GW
⁹⁸ Mo	1,40 ± 0,14	0,125 ± 0,005	0,177 ± 0,007	<GW
⁸² Se	<GW	2,749 ± 0,152	1,337 ± 0,074	1,527 ± 0,084
²³⁸ U	2,88 ± 0,21	0,061 ± 0,006	<GW	<GW
⁵¹ V	188,5 ± 14,4	0,866 ± 0,013	<GW	0,059 ± 0,001
²⁰² Hg	0,368 ± 0,012	0,138 ± 0,012	1,419 ± 0,176	0,220 ± 0,019



Pomiar stosunków izotopowych

$$\bullet \frac{n(^{208}\text{Pb})}{n(^{206}\text{Pb})}$$

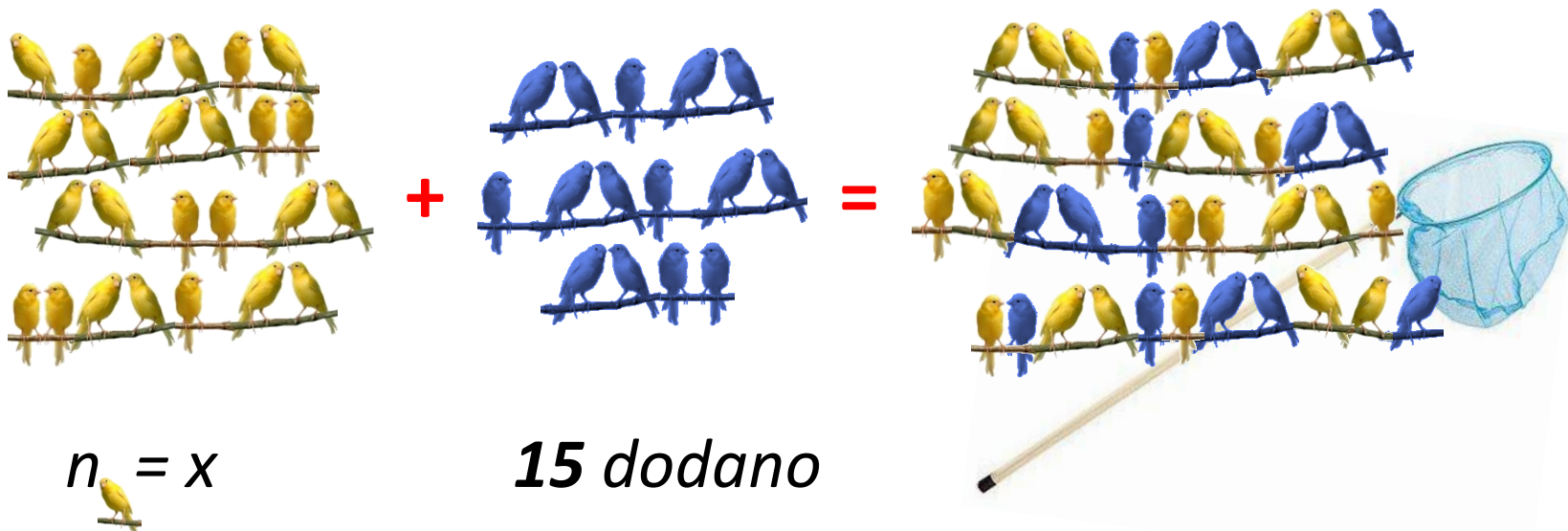


$$\bullet \frac{I(^{206}\text{Pb})}{I(^{208}\text{Pb})}$$

•Przepływ gazu rozp., L min⁻¹
 •Napięcie na soczewkach, V
 •Moc plazmy, W

Metoda rozcieńczeń izotopowych





$$\frac{n}{n} = \frac{3}{5} \rightarrow \frac{15}{x} = \frac{3}{5}$$

$$x = 25$$

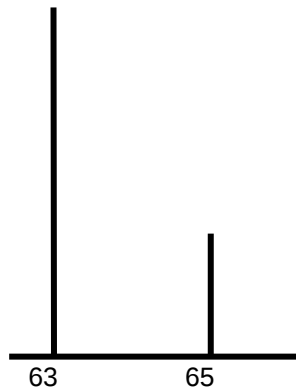
Badanie populacji ptaków jako model chemicznej metody rozcieńczeń izotopowych.

Podstawy techniki IDMS

$$R = \frac{n(^{63}\text{Cu})}{n(^{65}\text{Cu})}$$

Zmiana stosunków izotopowych

?
'Próbka': X



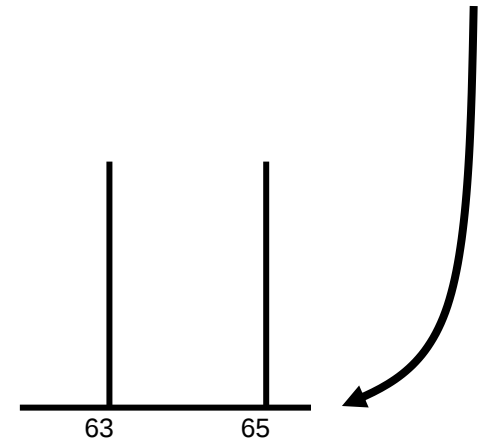
69.17% ^{63}Cu
30.83% ^{65}Cu
 $R_X \sim 2.244$

znane
'Wzorzec': Y



0.3% ^{63}Cu
99.7% ^{65}Cu
 $R_Y \sim 0.003$

Musi być zmierzony
'Mieszanina': B



50% ^{63}Cu
50% ^{65}Cu
 $R_B \sim 1$

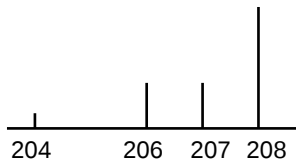
Podstawy techniki IDMS

Zmiana stosunków izotopowych

$$R = \frac{n(^{208}\text{Pb})}{n(^{206}\text{Pb})}$$

?

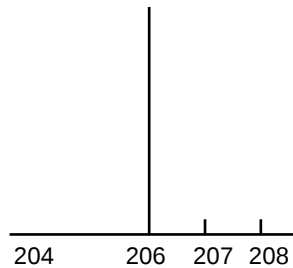
‘Próbka’: X



1.42% ^{204}Pb
24.14% ^{206}Pb
22.08% ^{207}Pb
52.36% ^{208}Pb
 $R_X \sim 2.17$

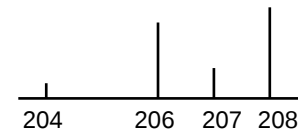
znane

‘Wzorzec’: Y



0% ^{204}Pb
99.98% ^{206}Pb
0.008% ^{207}Pb
0.013% ^{208}Pb
 $R_Y \sim 0.00013$

‘Mieszanina’: B



1.16% ^{204}Pb
37.86% ^{206}Pb
18.09% ^{207}Pb
42.89% ^{208}Pb
 $R_B \sim 1.13$

Musi
być
zmierzony
y

Wzorzec izotopowy (Y):

→ certyfikowany

- Zawartość pierwiastka
- Skład izotopowy

→ przechowywany w kontrolowanych warunkach

Podstawowe równanie IDMS

Masa wzorca izotopowego

Suma stosunków izotopowych w próbce

Nieznane stężenie

Stosunek izotopowy we wzorcu

Stężenie wzorca izotopowego

Masa próbki

Suma stosunków izotopowych we wzorcu

Nieznany stosunek izotopowy w mieszaninie

Stosunek izotopowy w próbce

$$C_X = C_Y \cdot \frac{m_Y}{m_X} \cdot \frac{R_Y - R_B}{R_B - R_X} \cdot \frac{\sum (R_i)_X}{\sum (R_i)_Y}$$

Podstawowe równanie IDMS

Znane : ważenie metrologiczne

Znane : z danych IUPAC

$$C_X = C_Y \cdot \frac{m_Y}{m_X} \cdot \frac{R_Y}{R_B} \cdot \frac{R_B}{R_X} \cdot \frac{\sum (R_i)_X}{\sum (R_i)_Y}$$

The diagram shows the IDMS equation with components color-coded and annotated with arrows:

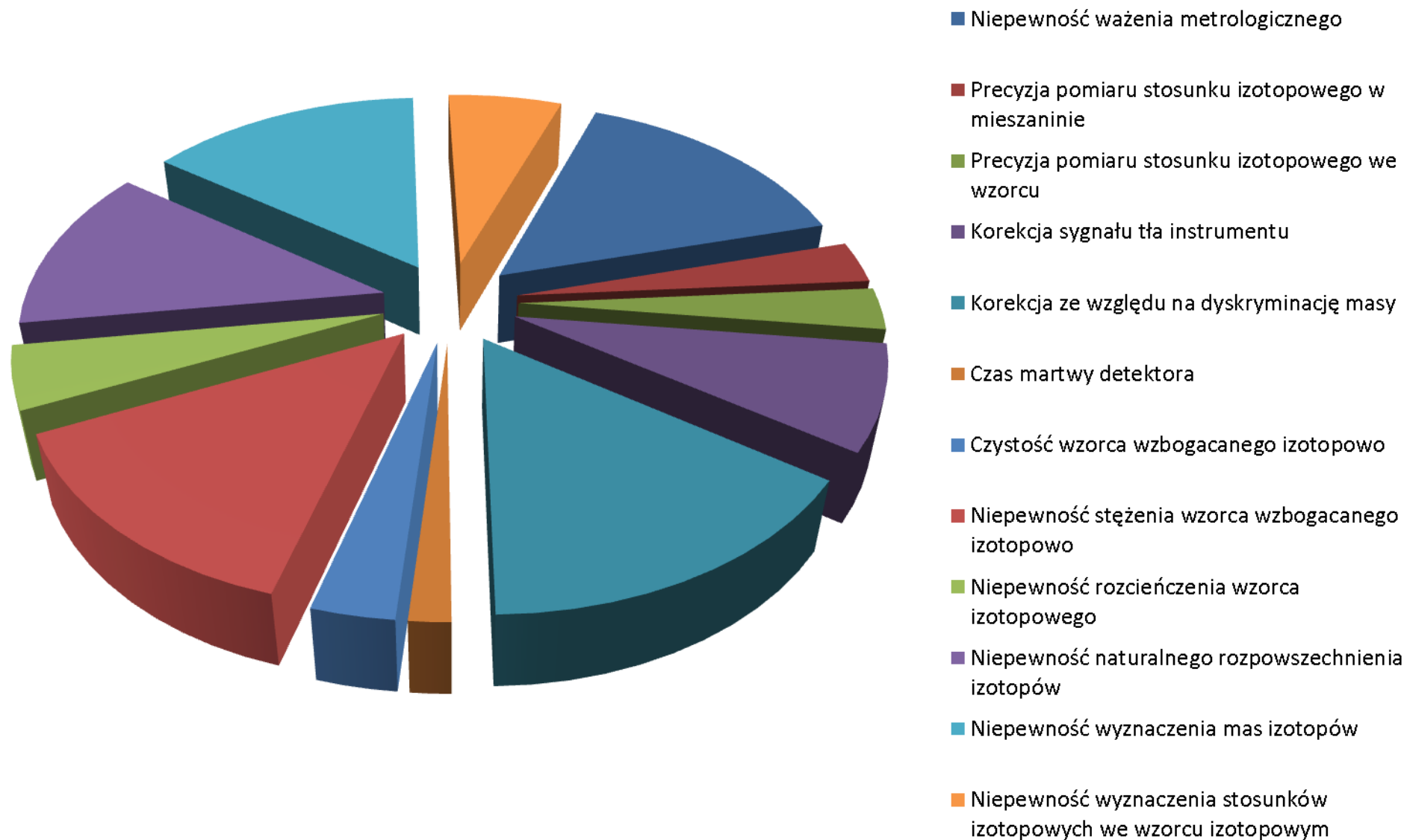
- C_Y (red circle): Known from metrological weighing.
- m_Y (green circle): Known from metrological weighing.
- m_X (green circle): Known from metrological weighing.
- R_Y (red circle): Known from the isotopic standard certificate.
- R_B (magenta circle): Unknown, must be measured by ICP MS.
- R_X (blue circle): Unknown, must be measured by ICP MS.
- $\sum (R_i)_X$ (blue oval): Known from IUPAC data.
- $\sum (R_i)_Y$ (red oval): Known from the isotopic standard certificate.

Znane : z certyfikatu wzorca izotopowego

Nieznane → muszą być zmierzone ICP MS



Spójność pomiarowa z jednostkami SI przy zastosowaniu IDMS



Przykłady źródeł niepewności charakterystyczne przy użyciu IDMS

Temp. **250°C** = ODZYSK **40%**

METODA IDMS

TEMP. 180°C

Dod. wzorca ICP MS

CV AAS

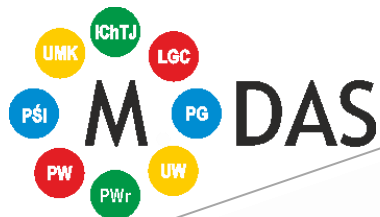
Krz. Kalibracji ICP MS

ODZYSK 100%

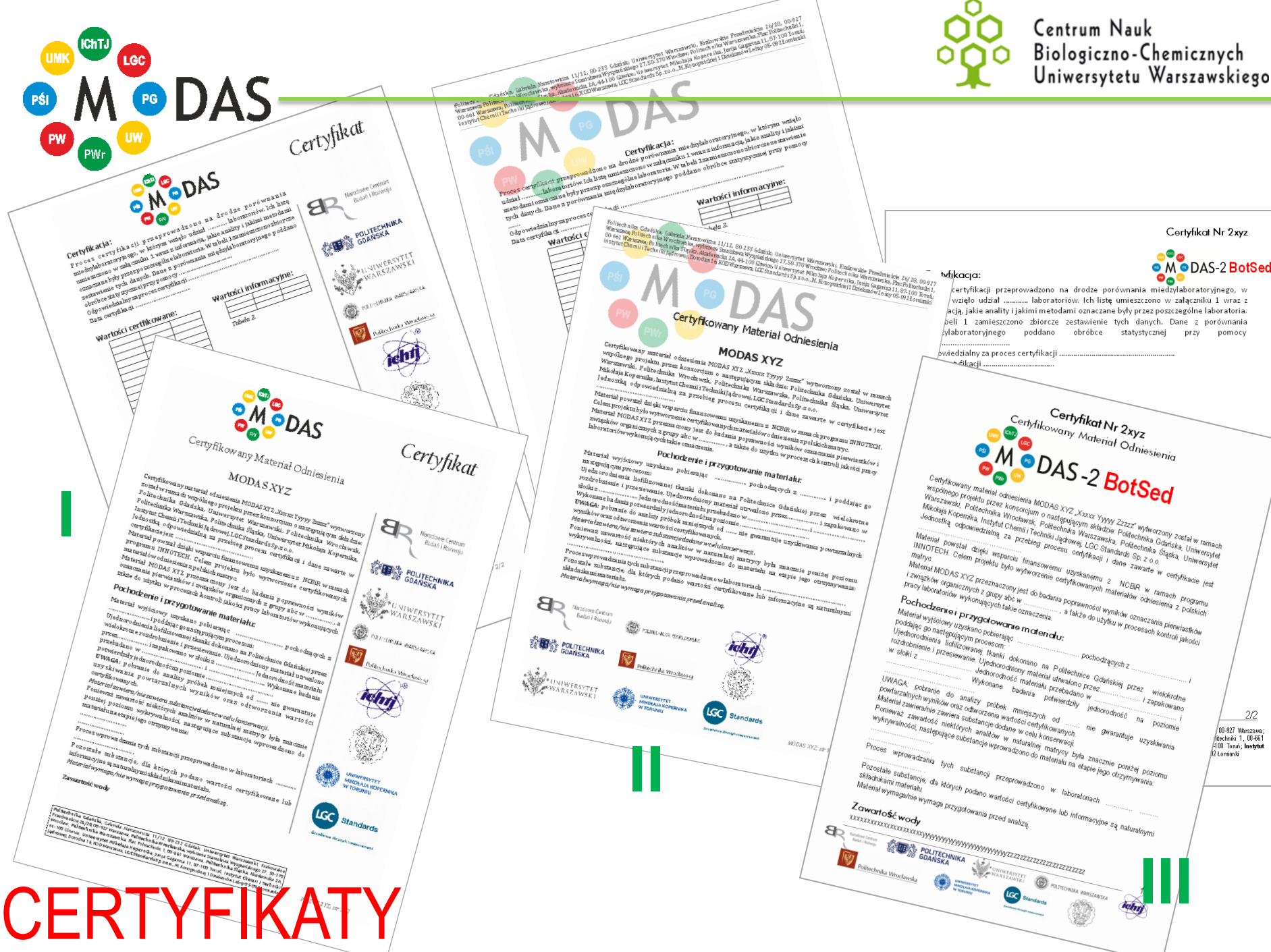
50%

Hg mg/kg	ICP MS (k.k.) (T 180°C)	ICP MS (d.w.) (T 180°C)	CV AAS (T 180°C)	IDMS 200/202* (T 250°C)	ILC
MODAS 2	368 (12)	883 (25)	951 (67)	899 (40)	884 ± 53
MODAS 3	139 (12)	248 (8)	245 (21)	237 (14)	227 ± 21
MODAS 4	1419 (176)	2284 (130)	2238 (81)	2234 (54)	2200 ± 140
MODAS 5	220 (19)	314 (16)	297 (14)	301 (15)	310 ± 22

*wzorzec wzbogacony w izotop ^{202}Hg - ERM-AE640



Centrum Nauk
Biologiczno-Chemicznych
Uniwersytetu Warszawskiego



CERTYFIKATY

CENTRUM METROLOGII CHEMICZNEJ

Studium podyplomowe metrologii chemicznej

Program na najwyższym poziomie europejskim



Uniwersytet Warszawski (UW)

Główny Urząd Miar (GUM)

Polskim Centrum Akredytacji (PCA)

POLLAB Klub Polskich Laboratoriów Badawczych

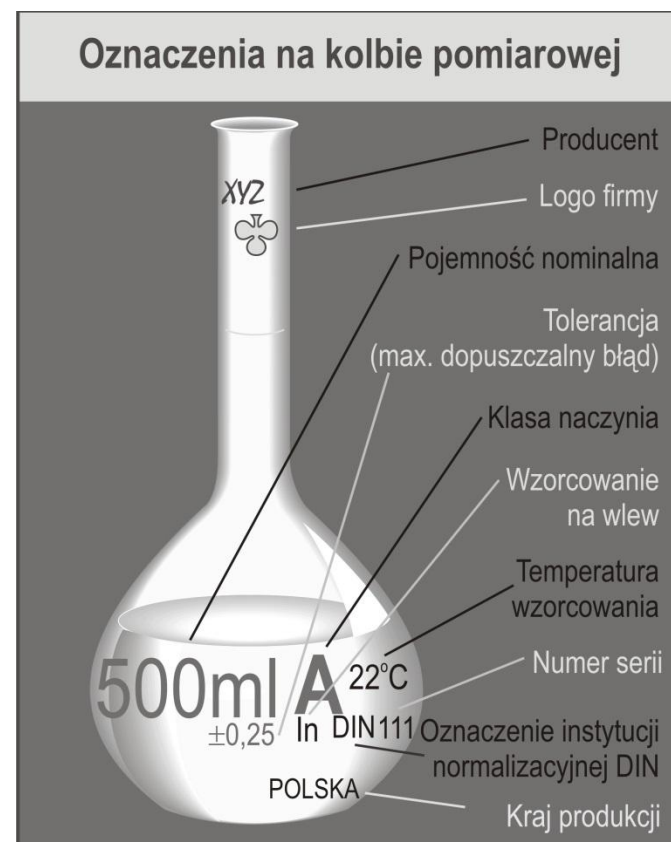


Bureau International des Poids et Mesures, Francja (BIPM)

Institute for Reference Materials and Measurements EC-JRC



*Prawidłowe i mądre decyzje mogą być podejmowane jedynie na podstawie **prawidłowych wyników**, czyli takich, które są otrzymywane zgodnie z powszechnie uznanymi zasadami*



Ważne dokumenty

ISO Guide 30:1992 „Terms and definitions used in connection with reference materials”

PKN-ISO/IEC Guide 99:2010 „Międzynarodowy słownik metrologii: Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM)”

ISO Guide 32:1997 „Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials”

ISO Guide 33:2000 „Uses of certified reference materials”

ILAC-P10:2002 „Polityka ILAC dotycząca spójności pomiarowej wyników pomiarów”

PCA DA-06:2015 „Polityka PCA dotycząca zapewnienie spójności pomiarowej”

Ważne dokumenty

PN-EN ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących

ISO Guide 34:2009 „General requirements for the competence of reference material producers”

ILAC-G12:2000 „Guidelines for the requirements for the competence of reference material producers”

ISO Guide 35:2006 „Reference materials – General and statistical principles for certification”

PKN Przewodnik ISO 31 „Treść certyfikatów materiałów odniesienia”

ISO Guide 31: 2000 „Reference materials – content of certificates and labels”