

PORÓWNANIA MIĘDZYLABORATORYJNE JAKO NARZĘDZIE W PROCESIE CERTYFIKACJI NOWYCH MATERIAŁÓW ODNIESIENIA

Zbigniew Samczyński

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, Warszawa

Targi EuroLab

Warszawa 30 marzec 2017

Zastosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia w laboratoriach analitycznych

Certyfikowane materiały odniesienia (CRM) są niezbędnym elementem w pracy laboratoriów analitycznych w celu:

- **zapewnienia i utrzymania jakości uzyskiwanych wyników,**
- **walidacji i sprawdzenia dokładności stosowanych metod i procedur,**
- **potwierdzenia kompetencji nowego laboratorium lub nowego analityka,**
- **uzyskania oraz utrzymania akredytacji.**

Materiały odniesienia powinny być w możliwie jak największym stopniu zbliżone do analizowanej próbki zarówno pod względem typu matrycy, jak i poziomu stężeń oznaczanych pierwiastków.



Institute of Nuclear Chemistry and Technology - CRMs (1988-2010)

Geological material

APATITE CONCENTRATE
CTA-AC-1

Elements certified:
Ba, Ca, Ce, Co, Cu, Eu, Gd, Hf,
La, Lu, Mn, Na, Nd, Sc, Si, Sm,
Ta, Tb, Th, Ti, U, V, Y, Yb, Zn

Information values for:
Al, Cr, Dy, Er, Fe, Ho, K,
Mg, Ni, Pr, Sr, Zr

Environmental material

FINE FLY ASH
CTA-FFA-1

Elements certified:
Al, As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu,
Dy, Er, Eu, F, Fe, Gd, Hf, La,
Li, Lu, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb,
Rb, Sb, Sc, Si, Sm, Sr, Ta, Tb,
Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn

Information values for:
Be, Ca, Cd, Ga, In, K,
Mg, Mo, Se, Ti

materials

ORIENTAL TOBACCO LEAVES
CTA-OTL-1

Elements certified:
Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Co,
Cr, Cs, Cu, Eu, K, La, Li, Mg,
Mn, Ni, P, Pb, Rb, S, Se, Sm,
Sr, Tb, Th, V, Zn

Information values for:
Au, Cl, Fe, Hf, Hg, Mo,
Na, Sb, Sc, U, Yb

VIRGINIA TOBACCO LEAVES
CTA-VTL-2

Elements certified:
As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co,
Cr, Cs, Cu, Fe, Hf, Hg, K, La,
Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Rb,
Sb, Sm, Sr, Tb, Th, U, V, W, Zn

Information values for:
Al, Eu, Na, S, Sc, Se,
Si, Ta, Ti, Yb

Biological

TEA LEAVES
INCT-TL-1

Elements certified:
Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce,
Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Hg,
K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Ni,
Pb, Rb, S, Sc, Sm, Sr, Tb,
Th, Ti, V, Yb, Zn

Information values for:
B, Fe, Hf, Nd, P, Sb,
Se, Ta, Ti, Tm

MIXED POLISH HERBS
INCT-MPH-2

Elements certified:
Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce,
Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Hf, Hg,
K, La, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni,
Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sm, Sr,
Ta, Tb, Th, V, Yb, Zn

Information values for:
Fe, Mo, Na, P, Ti,
Ti, U, W

SOYA BEAN FLOUR
INCT-SBF-4

Elements certified:
Al, B, Ba, Br, Ca, Cl,
Co, Cs, Cu, Fe, K,
La, Mg, Mn, Mo, Ni,
Rb, S, Sr, Th, Zn

Information values for:
Cd, Cr, Hg, Na, Pb,
Sc, Sm, Ti, V

CORN FLOUR
INCT-CF-3

Elements certified:
B, Br, Cl, Cu, Fe, K,
La, Mg, Mn, Mo, Ni,
P, Rb, S, Sc, Zn

Information values for:
Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr,
Cs, Hg, Na, Pb, Sb, Sr, Ti

ORIENTAL BASMA TOBACCO LEAVES
INCT-OBTL-5

Elements certified:
Ag, Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Ce,
Co, Cs, Cu, Er, Eu, Hf, Hg, K,
La, Mg, Mo, Mn, Nd, Ni, P, Pb,
Rb, S, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb,
Th, V, Yb, Zn

Information values for:
Au, Be, Cl, Cr, Dy, Fe, Gd, Ho,
Li, Lu, Na, Pr, Ti, Tl, Tm, U, Y

POLISH VIRGINIA TOBACCO LEAVES
INCT-PVTL-6

Elements certified:
Ag, Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Ce,
Co, Cu, Er, Eu, Hf, Hg, K, La,
Li, Mg, Mn, Mo, Nd, Ni, P, Pb, Rb,
S, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb,
Th, V, Zn

Information values for:
Bi, Cl, Cr, Cs, Fe, Na,
Pr, Sn, Ti, Tl, U, Y, Yb

Konsorcjum „MODAS”

BR Narodowe Centrum
Badań i Rozwoju



POLITECHNIKA
GDAŃSKA



UNIwersytet
WARSZAWSKI



POLITECHNIKA WARSZAWSKA



Politechnika Wroclawska



UNIwersytet
MIKOŁAJA KOPERNIKA
W TORUNIU



Excellence through measurement



Nowe certyfikowane materiały odniesienia wyprodukowane przez konsorcjum „MODAS”:

MODAS-2 Bottom Sediment (M-2 BotSed),
MODAS-3 Herring Tissue (M-3 HerTis),
MODAS-4 Cormorant Tissue (M-4 CormTis),
MODAS-5 Cod Tissue (M-5 CodTis).



ETAPY PRODUKCJI I CERTYFIKACJI MATERIAŁÓW ODNIESIENIA

- 1) Wybór rodzaju materiału.
- 2) Pozyskanie odpowiedniej ilości materiału.
- 3) Wybór i zakup odpowiednich pojemników do przyszłego przechowywania materiału, etykiet itp.
- 4) Przygotowanie materiału (rozdrabnianie, wydzielanie frakcji o odpowiedniej wielkości ziarna i homogenizacja).
- 5) Wstępne zbadanie jednorodności.
- 6) Dystrybucja materiału do pojemników.
- 7) Ostateczne zbadanie jednorodności.
- 8) Sterylizacja radiacyjna (obowiązkowa w przypadku materiałów pochodzenia biologicznego).
- 9) Opracowanie metody oraz wykonanie oznaczenia zawartości wody w materiale.
- 10) Organizacja porównania międzylaboratoryjnego o zasięgu światowym.
- 11) Statystyczna obróbka wyników nadesłanych przez uczestników porównania (obliczanie średnich arytmetycznych, odchyłeń standardowych, odrzucanie wyników odbiegających, określanie przedziałów ufności).
- 12) Wyznaczenie wartości certyfikowanych (atestowanych,) oraz informacyjnych w oparciu o wcześniej ustalone kryteria.
- 13) Opracowanie i powielenie atestu.
- 14) Materiał gotowy do sprzedaży.
- 15) Kontynuacja badań długookresowej trwałości.

PRZYGOTOWANIE NOWYCH MATERIAŁÓW ODNIESIENIA

Homogenizacja materiałów przez wymieszanie



Rozdzwowanie materiałów do pojemników



Sterylnizacja radiacyjna pojemników z materiałami przez napromienianie wiązką elektronów



Ocena jednorodności materiałów

Wyniki oznaczania pierwiastków (techniką ICP-MS) w próbkach materiałów pobranych z losowo wybranych pojemników poddane zostają statystycznej ocenie jednorodności metodą analizy wariancji (ANOVA).

Ocena jednorodności materiałów-kandydatów metodą analizy wariancji (ANOVA)

MODAS-2 Bottom Sediment (M-2 BotSed)

Pierwiastek	MS_a	a	MS_w	n_i	F^*	$F_{0.05}$
Ce	16.070	11	19.062	2	1.186	2.854
Cu	15.575	11	17.768	2	1.141	2.854
K	183924	11	225733	2	1.227	2.854
Ni	57.708	11	56.124	2	1.028	2.854
V	11.691	11	13.649	2	1.167	2.854
Zn	2334.0	11	2159.2	2	1.081	2.854

masa próbki ≥ 100 mg

MS_a – średnia kwadratów pomiędzy pojemnikami

MS_w – średnia kwadratów wewnątrz pojemników,

a – liczba pojemników,

n_i – liczba próbek pobranych z pojemnika,

MODAS-3 Herring Tissue (M-3 HerTis)

Pierwiastek	MS_a	a	MS_w	n_i	F^*	$F_{0.05}$
Cd	0.00205	11	0.00218	2	1.064	2.854
Mg	12797.07	11	13478.71	2	1.053	2.854
Mn	0.0574	11	0.1000	2	1.742	2.854
Sr	8.1597	11	7.7899	2	1.309	2.854
V	0.00275	11	0.00320	2	1.162	2.854
Zn	17.767	11	21.148	2	1.190	2.854

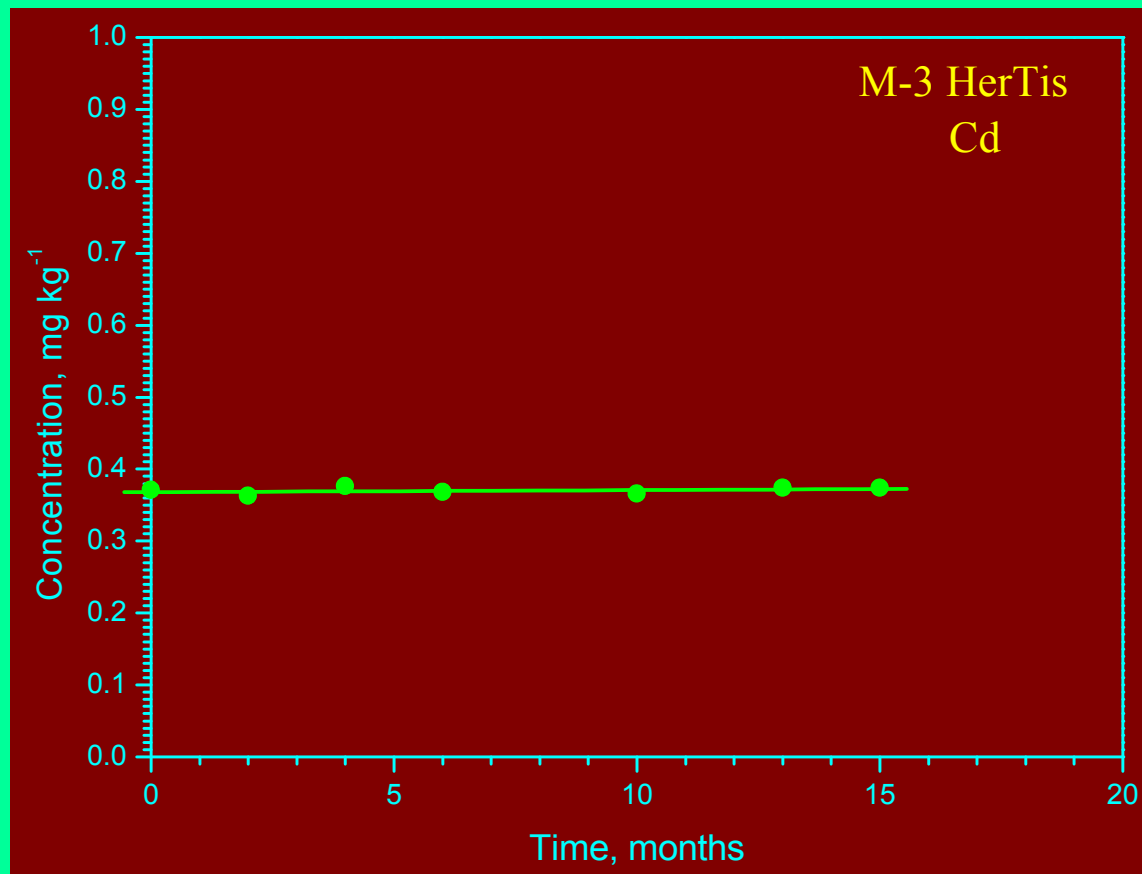
$$F = \frac{MS_{a(w)}}{MS_{w(a)}}$$

$F_{0.05}$ – wartość krytyczna testu Fishera dla $\alpha = 0.05$ i liczby stopni swobody:

$$f_1 = a - 1; \quad f_2 = \sum_{i=1}^a n_i - a$$

W przypadku badanych materiałów obliczona wartość parametru F nie przekraczała wartości krytycznej testu Fishera. Można zatem uznać je za jednorodne dla masy próbki powyżej 100 mg.

Badanie długookresowej trwałości materiałów



Analiza chemiczna (techniką ICP-MS) próbek materiałów pobranych po ustalonym czasie przechowywania w kontrolowanych warunkach (klimatyzowane pomieszczenie, $t = 20^{\circ}\text{C}$).

Badania trwałości nie wykazały jakichkolwiek tendencji wskazujących na niestabilność materiałów w czasie.

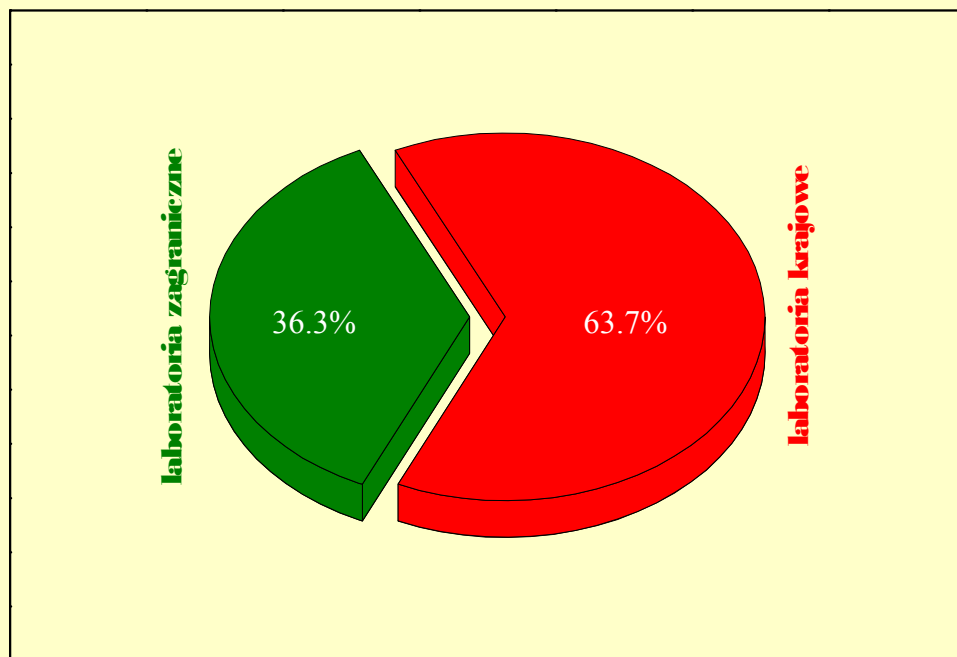
Na podstawie badań trwałości wyznacza się standardowa niepewność związana z długookresową trwałością materiału, która jest jedną ze składowych niepewności złożonej wartości certyfikowanej

Porównanie międzylaboratoryjne w celu certyfikacji materiałów-kandydatów

Certyfikację składu pierwiastkowego przyszłych materiałów odniesienia przeprowadza się najczęściej na podstawie wyników porównań międzylaboratoryjnych. Laboratoria uczestniczące w porównaniu wykonują analizy chemiczne dostarczonych przez organizatorów próbek materiałów-kandydatów, wykorzystując posiadane przez siebie techniki analityczne.

Pozyskanie możliwie jak największej liczby laboratoriów do udziału w porównaniu międzylaboratoryjnym prowadzone było wielotorowo:

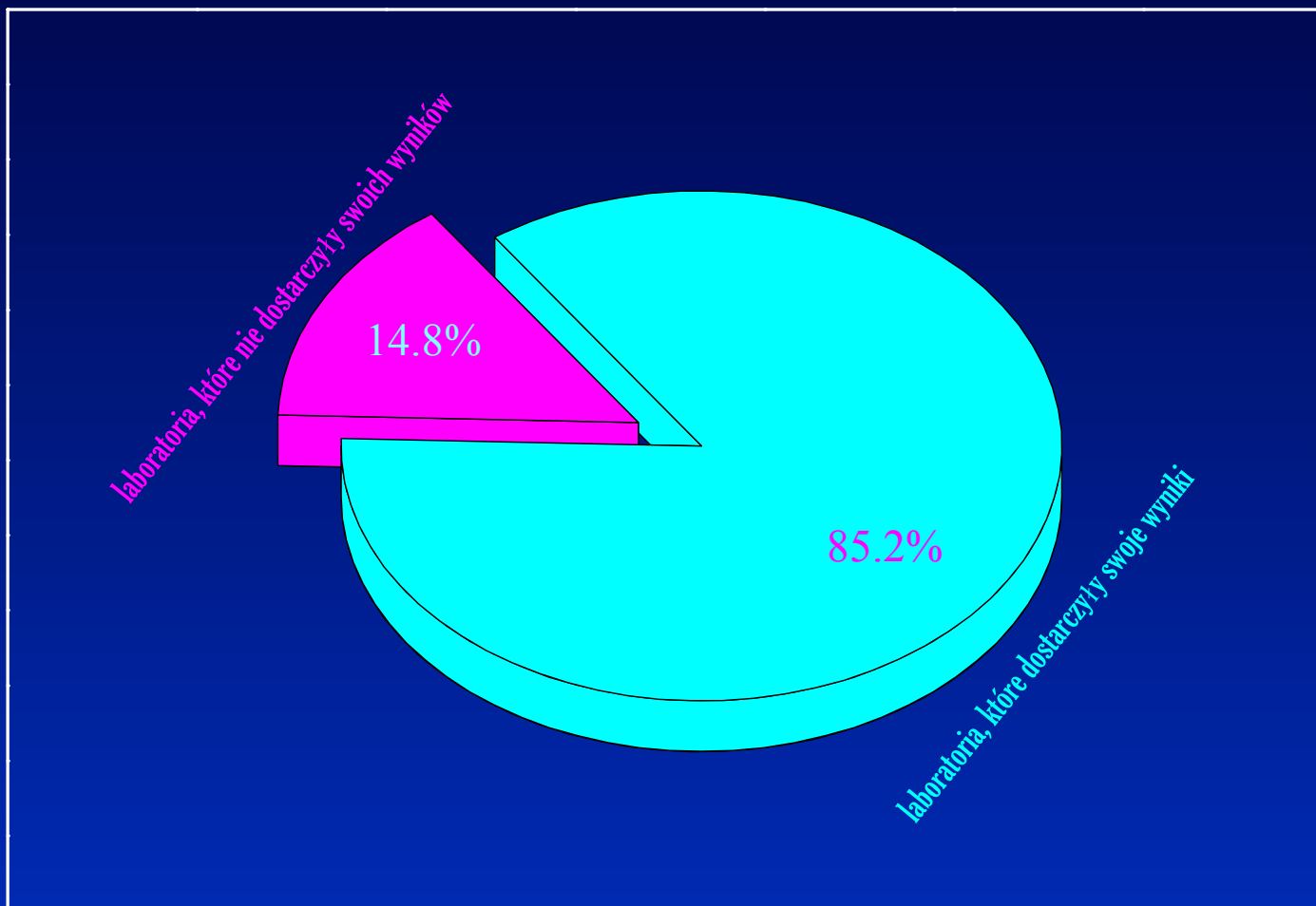
- wysyłanie indywidualnych zaproszeń do znanych laboratoriów analitycznych specjalizujących się w analizie śladowej,
- zamieszczenie ogłoszenia o organizowanym porównaniu w czasopiśmie naukowych,
- zachęcanie do wzięcia udziału w porównaniu przy okazji uczestnictwa w konferencjach krajowych i międzynarodowych.



Porównanie międzylaboratoryjne „MODAS”

W wyniku tych działań, udział w porównaniu zadeklarowało łącznie 88 laboratoriów, w tym 56 krajowych oraz 32 zagranicznych z 10 państw.

Porównanie międzylaboratoryjne „MODAS” – podsumowanie



Na ogólną liczbę 88 laboratoriów, które zadeklarowały udział w porównaniu, wyniki dostarczyło ostatecznie 75, czyli ponad 85 %.

Do laboratoriów, które wyraziły akces udziału w porównaniu wysyłane były formularze informacyjne w wersji polskiej bądź angielskiej wraz z próbkami materiałów-kandydatów.



Please read the whole text below before starting the analysis

COLLABORATIVE STUDY ON THE DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN FOUR CANDIDATE REFERENCE MATERIALS:

***MODAS-2 Bottom Sediment (M-2 BotSed),
MODAS-3 Herring Tissue (M-3 HerTis),
MODAS-4 Cormorant Tissue (M-4 CormTis),
MODAS-5 Cod Tissue (M-5 CodTis)***

General information

The general objective of this project is preparation of four new certified reference materials (CRMs). The aim of the collaborative study is to collect sufficiently great number of analytical results from participating laboratories using various analytical techniques. This set of data will be the basis for assigning certified and information values in the candidate reference materials.

Another important purpose is enabling the participating laboratories to check their analytical performance by comparing own results with those from other participants as well as with the finally established certified and/or information values.

The participants are expected to analyze all or some of the four materials enclosed, using the method(s) of their choice and report the results in mg kg^{-1} dry mass (*ppm*) as described in the section "Reporting of results". To secure anonymity the participants will be coded, the code being known only to them and to the organizers.

The deadline for returning the results is **April 15, 2014**.

After completing the collaborative study evaluation of results and



Przed rozpoczęciem analizy prosimy przeczytać cały poniższy tekst

BADANIE MIĘDZYLABORATORYJNE: OZNACZANIE PIERWIĄTKÓW ŚLADOWYCH W PRZYSZŁYCH NOWYCH MATERIAŁACH ODNIESIENIA:

***MODAS-2 Bottom Sediment (M-2 BotSed),
MODAS-3 Herring Tissue (M-3 HerTis),
MODAS-4 Cormorant Tissue (M-4 CormTis),
MODAS-5 Cod Tissue (M-5 CodTis)***

Informacje ogólne

Podstawowym zamierzeniem niniejszego projektu jest otrzymanie czterech nowych materiałów odniesienia (CRM). Celem badania międzylaboratoryjnego jest zgromadzenie dostatecznie dużej liczby wyników analitycznych od laboratoriów-uczestników stosujących różne metody ilościowego oznaczania pierwiastków. Utworzona w ten sposób baza danych stanowić będzie podstawę wyznaczenia wartości certyfikowanych (atestowanych) oraz informacyjnych dla przyszłych materiałów odniesienia.

Nie mniej istotnym celem jest stworzenie możliwości porównania przez uczestników swoich własnych rezultatów z wynikami uzyskanymi przez inne laboratoria, jak również z ostatecznie wyznaczonymi wartościami atestowanymi bądź informacyjnymi.

Od laboratoriów biorących udział w naszym badaniu oczekujemy wyników analitycznych dla wszystkich czterech, bądź wybranych materiałów-kandydatów, uzyskanych za pomocą dowolnej metody. Rezultaty wyrażone w mg kg^{-1} (ppm) powinny być zamieszczone w sposób szczegółowo opisany w części pt. „Prezentacja wyników”. W celu zapewnienia anonimowości każdy z uczestników otrzyma swój własny numer kodowy znany wyłącznie organizatorom i zainteresowanemu.

Ostateczny termin oddania wyników wynosi **15 kwietnia 2014 roku**.

Uczestnicy porównania zamieszczali swoje wyniki analiz w specjalnie opracowanym formularzu elektronicznym.

Microsoft Excel - Analytical Results.xls

Plik Edycja Widok Wstaw Format Narzędzia Dane Okno Pomoc

100% 000 000 000

Anal CE


O4

RESULTS OF ANALYSIS

MODAS-2 Bottom Sediment (M-2 BotSed)

laboratory code (leave blank)

9



Analyte	Unit	Result 1	Result 2	Result 3	Result 4	Result 5	Result 6	Sample mass [mg]	Detection limit [mg/kg]	Uncertainty [%]	Method of determination	Method code (leave blank)
As	µg/g	7.0	7.7	7.5				200	0.05	4.9	ICP-MS	5- 1-M2
Ba												
Cd	µg/g	2.3	2.1	2.5				200	0.02	8.7	ICP-MS	5- 1-M2
Co	µg/g	7.8	8.3	8.0				200	0.04	3.2	ICP-MS	5- 1-M2
Cr	µg/g	84	93	82				200	2	6.9	ICP-MS	5- 1-M2
Cs	µg/g	5.6	6.2	6.6				200	0.05	8.3	ICP-MS	5- 1-M2
Cu	µg/g	34	32	35				200	2.5	3.9	AAS	5- 1-A1
Eu												
Fe	µg/g	25 600	26 500	27 200				200	20	3.0	AAS	5- 1-A1
Hf												
Hg	µg/kg	798	894	846				100	0.01	5.6	CV-AAS	3- 1-A3
I												
La												
Mo												
Mn	µg/g	1 130	1 140	1 060				200	2.5	3.9	AAS	5- 1-A1
Ni	µg/g	42	39	39				200	1.0	4.9	ICP-MS	5- 1-M2
Pb	µg/g	44	40	46				200	0.2	7.2	ICP-MS	5- 1-M2
Sb												
Sc	µg/g	7.5	8.3	8.6				200	0.25	7.1	ICP-MS	5- 1-M2
Se	µg/g	1.27	1.51	1.06				200	0.05	17.4	ICP-MS	5- 1-M2
Sm												
Sn												
Sr	µg/g	193	233	203				200	1	10.1	ICP-MS	5- 1-M2
Tb												
Th												
U												
Zn	µg/g	285	300	309				200	10	4.1	AAS	5- 1-A1

MODAS-2 BotSed MODAS-3 HerTis MODAS-4 CorrTis MODAS-5 CodTis

Gotowy

Formularz z wynikami dostarczony przez jednego z uczestników porównania.

Oprócz wyników analitycznych, istotne są również informacje na temat metody analitycznej zastosowanej przy oznaczaniu danego pierwiastka.

W odrębnym formularzu uczestnicy porównania zamieszczali krótki opis dotyczący:

- sposobu przygotowania próbki,
- procedury zatężania i rozdzielania (o ile była stosowana),
- techniki ilościowego oznaczania,
- certyfikowanego materiału (ów) odniesienia użytego (ych) w celu analitycznej kontroli jakości.

MODAS - Report Form_V3.doc - Microsoft Word

FILE Edycja Widok Wstaw Format Narzędzia Tabela Okno Pomoc

80% Odczyt Normalny + Titr Times New Roman 12

NAME (S) and TITLE (S) OF PARTICIPANT (S):

INSTITUTION:

ADDRESS:

TELEPHONE:.....FAX:.....E-MAIL:

laboratory code
(leave blank)

REPORT FORM

Material	Analyses	Short description of the analytical procedure	Certified reference material(s) used for the quality control
MODAS-2 Bottom Sediment (M-2 BotSed)			
MODAS-3 Herring Tissue (M-3 HetTis)			

MODAS-4 Cormorant Tissue (M-4 CormTis)			
MODAS-5 Cod Tissue (M-5 CodTis)			



NAME (S) and TITLE (S) OF PARTICIPANT (S): [REDACTED]

laboratory code
(leave blank)

INSTITUTION: [REDACTED]

ADDRESS: [REDACTED]

TELEPHONE: [REDACTED]

E-MAIL: [REDACTED]

REPORT FORM

Material	Analytes	Short description of the analytical procedure	Certified reference material(s) used for the quality control
MODAS-2 <i>Bottom Sediment</i> (M-2 BotSed)	As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn	High-pressure microwave-assisted sample digestion in a mixture of concentrated mineral acids ($\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$, 5:2:4 v/v), complexation the excess of HF with saturated H_3BO_3 solution and multi-elemental analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).	NIST-RM 8704 Buffalo River Sediment
MODAS-3 <i>Herring Tissue</i> (M-3 HerTis)	As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sr, Zn	High-pressure microwave-assisted sample digestion in a mixture of concentrated mineral acids ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, 9:1:1,5 v/v or $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, 9:2 v/v) and multi-elemental analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).	ERM-BB422 Fish Muscle

Formularz z opisem zastosowanej procedury analitycznej dostarczony przez jednego z uczestników.

Dostarczone przez uczestników porównania informacje nt. zastosowanej procedury analitycznej są w odpowiedni sposób kodowane.

Table 5. Method codes for pretreatment, preconcentration and/or separation and the technique for quantitative determination.

PRETREATMENT

0 – Not communicated	5 – Acid dissolution (microwave technique)
1 – No pretreatment	6 – Fusion
2 – Pelletizing, briquetting	7 – Grinding
3 – Acid dissolution (normal pressure or not specified)	8 – Combustion, ignition, pyrolysis
4 – Acid dissolution (pressure bomb)	9 – Pyrohydrolysis

PRECONCENTRATION AND/OR SEPARATION

0 – Not communicated	4 – Extraction, extraction chromatography
1 – No preconcentration or separation used	5 – Ion exchange, adsorption
2 – Chemical separation (general statement without details)	6 – Distillation, volatilization
3 – Precipitation, coprecipitation	7 – Electrolysis, electrodeposition
	8 – Other methods

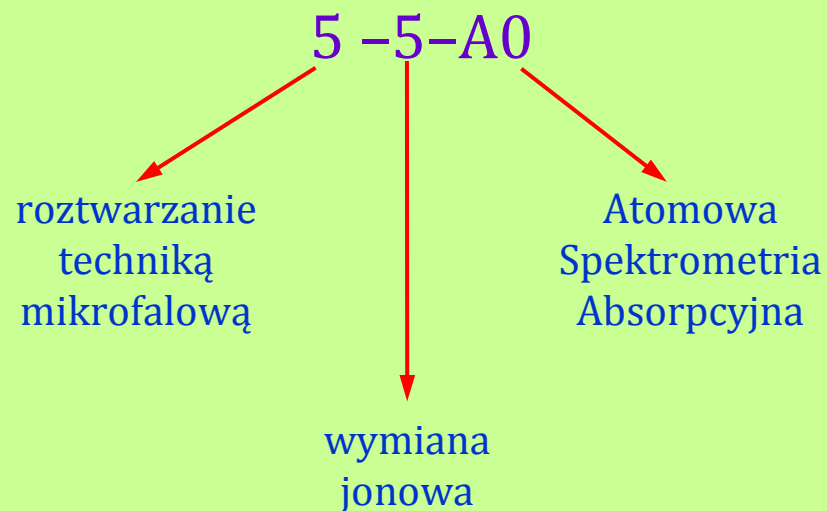
QUANTITATIVE DETERMINATION

A0 – Atomic absorption (AAS general)	O1 – Other methods
A1 – AAS (flame technique)	O2 – Gravimetric analysis
A2 – AAS (electrothermal atomization)	O3 – Volumetric analysis
A3 – AAS (cold vapour technique)	O4 – Turbidimetry
A4 – AAS (hydride generation)	
B0 – Not communicated	R0 – Radiometric analysis
E0 – Atomic emission spectroscopy (AES general)	R1 – Radiometric analysis - gamma ray spectrometry
E1 – AES (flame)	R2 – Radiometric analysis - alpha ray spectrometry
E2 – AES (ICP)	
E3 – DCP (direct current plasma)	S0 – Molecular spectrometry
E4 – DC arc	S1 – Spectrophotometry
E5 – HT spark	S2 – Colorimetry
M0 – Mass spectrometry (MS general)	S3 – Luminescence, fluorimetry, spectrofluorimetry
M1 – SSMS	S4 – IR spectrometry
M2 – ICP-MS	V0 – Voltammetry and other electrochemical methods (general)
N0 – Neutron activation analysis (NAA general)	V1 – Voltammetry
N1 – INAA (thermal neutrons)*	V2 – Ion selective electrodes
N2 – INAA (epithermal neutrons)*	
N3 – RNAA (thermal neutrons)*	X0 – X-ray fluorescence (XRF general)
N4 – RNAA (epithermal neutrons)*	X1 – XRF energy dispersive
N5 – INAA (delayed neutron counting)	X2 – XRF wavelength dispersive
	X3 – PIXE
	X4 – PIGE

* with γ -ray and/or X-ray spectrometry

Symbol procedury analitycznej zastosowanej w celu oznaczenia danego pierwiastka składa się z 3 członów opisujących:

- sposób przygotowania próbki,
- metodę rozdzielania bądź zateżania,
- technikę ilościowego oznaczania.



Tworzenie bazy danych z wyników dostarczonych przez laboratoria uczestniczące w porównaniu

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	Lab. code	Sample code	Element	unit	Result 1	Result 2	Result 3	Result 4	Result 5	Result 6	Sample size (mg)	Detection limit	Method code	Uncert. (%)	CRM used	
2																
3																
4		M-2 BotSed	Ag	ppm												
5	1		Ag	ppm	0.9055	0.7129	0.8436	0.7416	0.6551	0.7715	200	0.0001	5- 1-A2		No	
6	7		Ag	ppm	0.69	0.71	0.70	0.73	0.69	0.75	100	0.01	3- 1-M2	3.2	Yes	
7	8		Ag	ppm	0.64	0.26	0.38				200	0.16	3- 1-M2	20.0	Yes	
8	11		Ag	ppm	2.0	2.0	2.0				150	0.015	5- 1-M2	3	Yes	
9	11A		Ag	ppm	2.5	2.4	2.5				150	0.015	5- 1-M2	3	Yes	
10	17		Ag	ppm	1.03	1.10	1.08	1.10			50	0.0057	4- 1-M2	3.10	Yes	
11	22		Ag	ppm	0.645	0.665	0.664	0.666	0.684	0.677	250		5- 1-M2	4.00	Yes	
12	26		Ag	ppm	0.58	0.62	0.65	0.70	0.60	0.60	1000	0.05	3- 1-M2	25	Yes	
13	26A		Ag	ppm	1.21	1.19	1.26	1.19	1.17	1.10	1000	0.05	3- 1-M2	25	Yes	
14			Ag	ppm												
15			Ag	ppm												
16			Ag	ppm												
17		M-2 BotSed	Al	wt %												
18	7		Al	wt %	3.85	3.68	3.81	3.69	3.60	3.80	100	0.74	3- 1-E2	2.4	Yes	
19	8		Al	wt %	4.36	4.27	4.43				200	0.21	3- 1-E2	5.0	Yes	
20	8A		Al	wt %	3.93	4.10	4.13	4.03	4.19		300	700	2- 1-X0	5.0	Yes	
21	17		Al	wt %	4.27	4.24	4.22	4.25	4.24	4.21	1.25	529	6- 1-X0	3	Yes	
22	26		Al	wt %	0.746	0.780	0.777	0.875	0.726	0.764	1000	0.5	3- 1-M2	25	Yes	
23	26A		Al	wt %	3.70	3.89	3.74	3.94	3.75	3.84	1000	0.5	3- 1-M2	25	Yes	
24	30		Al	wt %	3.89	3.53	3.38	3.46	3.51	3.85	100	1220	1- 1-N1	5.92	Yes	
25	33		Al	wt %	1.06	1.08	1.09	1.06			500	0.02	5- 1-E2		Yes	
26	34		Al	wt %	3.00						170	57.7	1- 1-N1	4.9	Yes	
27			Al	wt %												
28			Al	wt %												
29			Al	wt %												
30			Al	wt %												
31			Al	wt %												
32			Al	wt %												

Specjalnie skonstruowana wielka baza danych dla danego materiału zawiera nie tylko wyniki analiz chemicznych, ale także inne cenne informacje, w tym dotyczące zastosowanej metody analitycznej. Możliwe jest przeprowadzenie zarówno globalnej obróbki statystycznej, jak i obliczeń dla wybranej techniki analitycznej.

Weryfikacja zgodności utworzonej bazy danych z wartościami oryginalnymi

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1														
2	MODAS-3 Herring Tissue (M-3 HerTis)													
3	Your laboratory code is: 6													
4														
5														
6	Lab. code	Element	unit	Result 1	Result 2	Result 3	Result 4	Result 5	Result 6	Sample size (mg)	Detection limit	Uncert. (%)	CRM used	
7														
8														
9														
10	6	Ag	ppb	27	27	29	30	26	27	200	0.01	5.0	Yes	
11	6	Al	ppm	14.0	13.7	14.0	12.7	13.9	14.1	200	0.1	3.5	Yes	
12	6	As	ppm	7.1	6.8	7.6	7.6	7.8	7.3	200	0.1	4.3	Yes	
13	6	B	ppm	7.5	7.8	7.4	7.6	8.3	7.6	200	0.2	4.1	Yes	
14	6	Ba	ppm	2.75	2.52	2.74	2.78	2.74	2.94	200	0.07	4.5	Yes	
15	6	Ca	wt %	4.2488	4.2095	4.2084	4.1906	4.4156	4.4674	200	2	2.6	Yes	
16	6	Cd	ppb	284	285	275	281	290	273	200	0.001	2.1	Yes	
17	6	Ce	ppb	27	12	13	16	15	11	200	0.003	33.2	Yes	
18	6	Cr	ppb	1377	1245	1298	1344	1498	1354	200	0.09	5.8	Yes	
19	6	Cs	ppb	91	87	94	98	94	92	200	0.001	3.7	Yes	
20	6	Cu	ppm	3.23	3.34	3.11	3.26	3.51	3.26	200	0.03	3.7	Yes	
21	6	Dy	ppb	2	1	1	1	2		200	0.001	53.5	Yes	
22	6	Fe	ppm	180	164	164	169	186	160	200	2	5.6	Yes	
23	6	Gd	ppb	3	1	1	2	2	5	200	0.001	59.5	Yes	
24	6	Hg	ppb	144	138	150	152	142	132	200	0.02	4.8	Yes	
25	6	K	wt %	1.3295	1.2934	1.3127	1.3224	1.3806	1.3695	200	10	2.3	Yes	
26	6	La	ppb	13	6	7	9	9	11	200	0.004	27.4	Yes	
27	6	Li	ppm	0.88	0.89	0.81	0.83	0.94	0.87	200	0.002	4.6	Yes	
28	6	Mg	ppm	2948	2888	2875	2906	3067	3010	200	1	2.4	Yes	
29	6	Na	wt %	2.1202	2.0755	2.0964	2.1129	2.2003	2.1653	200	1	2.0	Yes	
30	6	Nd	ppb	14	7	8	9	7	5	200	0.001	37.3	Yes	
31	6	P	wt %	2.4959	2.4586	2.4761	2.5045	2.6508	2.6845	200	17	3.5	Yes	
32	6	Pb	ppb	94	110	111	130	110	131	200	0.01	11.2	Yes	
33	6	Pr	ppb	4	2	2	2	2	1	200	0.001	39.6	Yes	
34	6	Rb	ppm	2.25	2.22	2.16	2.21	2.30	2.31	200	0.002	2.2	Yes	
35	6	S	wt %	0.9119	0.8969	0.8851	0.8927	0.9408	0.9180	200	4	2.0	Yes	
36	6	Sb	ppb	14	15	11	16	18	16	200	0.004	13.1	Yes	
37	6	Se	ppm	2.6	2.8	3.0	2.9	3.3	3.1	200	0.1	7.4	Yes	
38	6	Sm	ppb	3	2	2	2	1	3	200	0.001	33.2	Yes	
39	6	Sr	ppm	197	199	194	194	206	201	200	0.1	2.1	Yes	
40	6	U	ppb	81	77	84	88	84	83	200	0.001	3.9	Yes	
41	6	Y	ppb	13	8	8	8	8	11	200	0.001	20.5	Yes	
42	6	Zn	ppm	100	101	94.5	97.6	102	94.7	200	0.1	3.0	Yes	
43														
44														
45														

W celu wyeliminowania ewentualnych pomyłek, do każdego z uczestników porównania wysyłano fragment bazy danych zawierający jego wyniki do sprawdzenia, czy wprowadzone wartości w pełni pokrywają się z oryginalnymi.

Statystyczna obróbka wyników porównania międzylaboratoryjnego

Podstawę metody obróbki wyników porównania międzylaboratoryjnego stanowi proces odrzucania wyników odbiegających przy równoległym zastosowaniu czterech testów statystycznych:

D – test Dixona, **G** – test Grubbsa, **S** – współczynnik skośności, **K** – współczynnik spłaszczenia

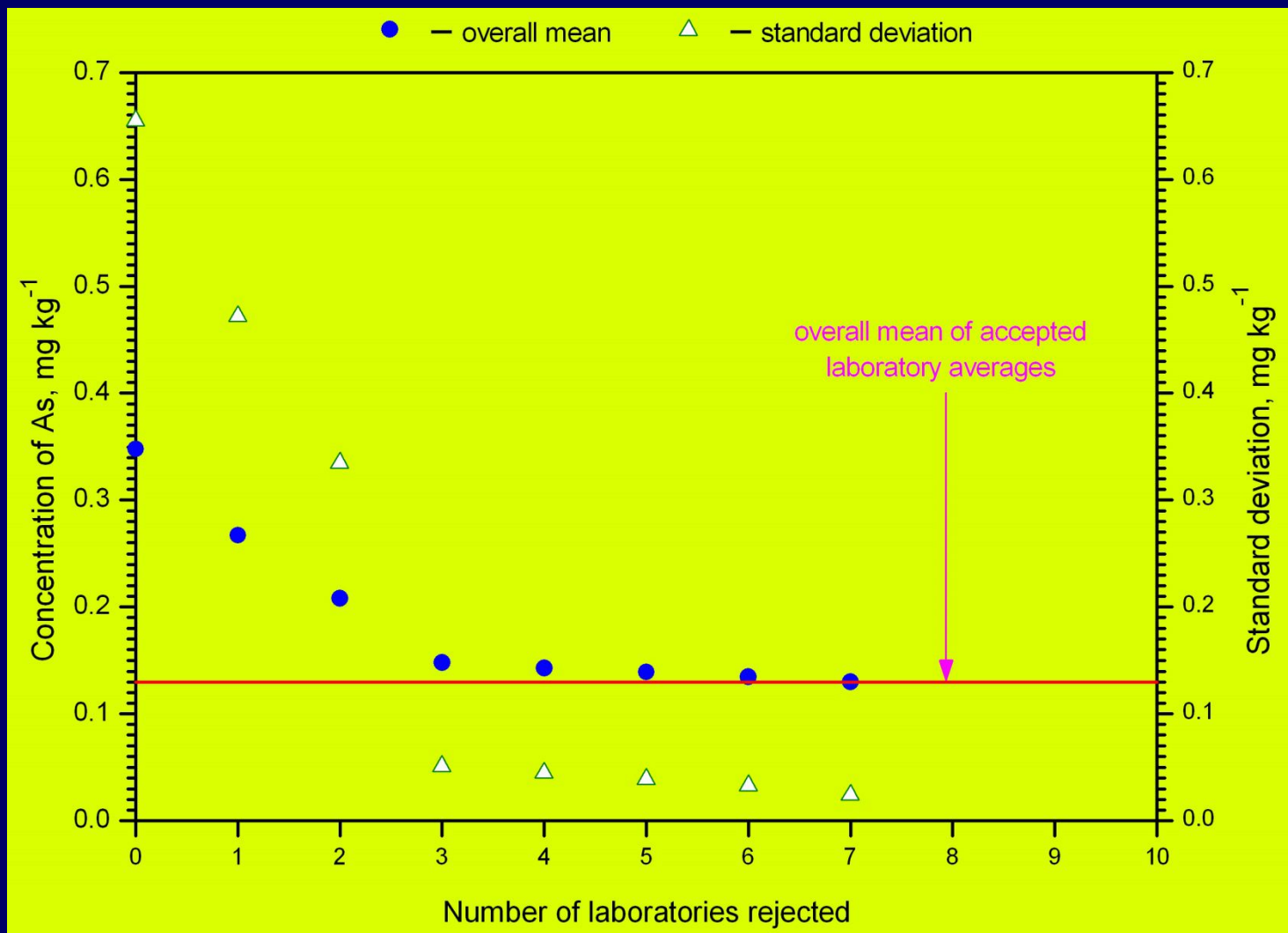
Proces odrzucania wyników odbiegających

PRELIMINARY PRINTOUTS OF THE INTERCOMPARISON M-2 BotSed
REJECTION OF OUTLIERS AT SIGNIFICANCE LEVEL = 0.05

ELEMENT	TOTAL NO. OF LABS.	AVERAGE	ST.DEV.	OUTLIER	DETECTED BY			
					D	G	S	K
Sm								
	20	5.761	3.326	19.174	+	+	+	+
	19	5.055	1.074	2.477	+	-	-	-
	18	5.198	0.899	2.760	+	+	-	+
	17	5.342	0.682	7.099	-	+	-	-
	16	5.232	0.526		-	-	-	-

Dla każdego pierwiastka jest obliczana **średnia generalna** z populacji laboratoriów pozostałych po odrzuceniu wyników odbiegających, gdy żadne z kryteriów już ich nie wykrywa.

Graficzna ilustracja procesu odrzucania wyników odbiegających



SUMMARIZED FINAL RESULTS FOR THE INTERCOMPARISON RUN M-5 CodTis
 FOR ALL CONSIDERED (present at input) ELEMENTS (measurands)
 AT SIGNIFICANCE LEVEL= 0.05

ELEM.	UNIT	NO.OF REPORTED RESULTS		NO.OF ACCEPTED RESULTS		TOTAL RANGE OF LABORATORY AVERAGES		RANGE OF ACCEPTED LABORATORY AVERAGES		PERC.OF OUTLYING LABORATORIES	OVERALL MEAN OF ACCEPTED LAB.AVER.	STANDARD DEVIATION		STANDARD ERROR		CONFIDENCE LIMITS FOR THE OVERALL MEAN AT SIGNIF.LEV.= 0.05	
		LABOR.AVER.	INDIV.DETER.	LABOR.AVER.	INDIV.DETER.							ABS. REL. %	ABS. REL. %				
La	ppb	4	18	3	12	0.741-	28.567	0.741-	5.967	25.00	2.669	2.87	107.50	1.66	62.06	4.459-	9.798
Li	ppb	4	15	3	12	23.667-	633.333	23.667-	27.828	25.00	26.198	2.22	8.48	1.28	4.90	20.677-	31.719
Lu	ppb	1	3	1	3	0.127-	0.127	0.127-	0.127	0.00	0.127	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
Mg	ppm	13	64	12	58	48.419-	1530.367	865.000-	1530.367	7.69	1198.741	214.43	17.89	61.90	5.16	1062.498-	1334.984
Mn	ppm	35	164	29	137	0.640-	1439.100	0.640-	1.287	17.14	0.921	0.17	17.98	0.03	3.34	0.858-	0.984
Mo	ppb	6	28	4	22	9.913-	4300.000	9.913-	48.493	33.33	27.690	17.58	63.49	8.79	31.74	0.280-	55.660
Na	ppm	12	59	12	59	3013.800-	3681.424	3013.800-	3681.424	0.00	3429.768	210.78	6.15	60.85	1.77	3295.840-	3563.695
Nd	ppb	1	6	1	6	4.312-	4.312	4.312-	4.312	0.00	4.312	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
Ni	ppb	13	58	11	46	41.632-	2096.667	41.632-	296.667	15.38	135.723	80.00	58.94	24.12	17.77	81.982-	189.464
P	wt %	6	29	5	26	0.849-	1.764	0.849-	1.035	16.67	0.960	0.08	8.24	0.04	3.69	0.861-	1.058
Pb	ppb	21	106	12	64	17.342-	3073.333	17.342-	89.000	42.86	45.125	22.33	49.48	6.45	14.28	30.939-	59.312
Pr	ppb	1	6	1	6	1.016-	1.016	1.016-	1.016	0.00	1.016	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
Rb	ppm	16	67	15	61	3.687-	7.898	3.687-	5.437	6.25	4.543	0.45	9.91	0.12	2.56	4.294-	4.793
Re	ppb	1	2	1	2	0.282-	0.282	0.282-	0.282	0.00	0.282	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
S	wt %	5	23	5	23	0.860-	1.173	0.860-	1.173	0.00	1.047	0.12	11.13	0.05	4.98	0.903-	1.192
Sb	ppb	7	31	6	27	1.836-	600.000	1.836-	153.333	14.29	57.293	63.84	111.42	26.06	45.49	9.711-	124.297
Sc	ppb	9	39	4	15	0.400-	1223.333	0.400-	1.405	55.56	0.795	0.48	60.22	0.24	30.11	0.033-	1.557
Se	ppm	25	116	23	104	0.377-	1.658	0.899-	1.658	8.00	1.331	0.18	13.70	0.04	2.86	1.252-	1.410
Si	ppm	2	10	2	10	37.833-	600.000	37.833-	600.000	0.00	318.917	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
Sm	ppb	2	12	2	12	0.209-	1.443	0.209-	1.443	0.00	0.826	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
Sn	ppb	5	26	5	26	10.076-	261.667	10.076-	261.667	0.00	112.369	99.15	88.24	44.34	39.46	10.723-	235.461
Sr	ppm	24	110	20	89	3.020-	45.322	3.020-	5.447	16.67	4.071	0.65	16.01	0.15	3.58	3.766-	4.376
Tb	ppb	2	11	2	11	0.053-	1.395	0.053-	1.395	0.00	0.724	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
Th	ppb	2	10	2	10	0.069-	2.617	0.069-	2.617	0.00	1.343	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
Ti	ppm	2	6	2	6	0.133-	1.767	0.133-	1.767	0.00	0.950	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
Tl	ppb	4	16	4	16	1.133-	2.075	1.133-	2.075	0.00	1.475	0.41	28.06	0.21	14.03	0.817-	2.134
Tm	ppb	1	2	1	2	0.101-	0.101	0.101-	0.101	0.00	0.101	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
U	ppb	4	20	3	17	0.372-	43.333	0.372-	0.818	25.00	0.563	0.23	40.70	0.13	23.50	0.006-	1.133
V	ppb	3	14	2	8	23.087-	54.043	23.087-	23.596	33.33	23.342	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
Y	ppb	1	6	1	6	2.028-	2.028	2.028-	2.028	0.00	2.028	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
Yb	ppb	1	3	1	3	0.497-	0.497	0.497-	0.497	0.00	0.497	0.00	0.00	0.00	0.00	0.000-	0.000
Zn	ppm	54	256	52	247	14.939-	28.500	14.939-	25.964	3.70	20.127	2.16	10.71	0.30	1.49	19.526-	20.728

Fragment tablicy końcowej z wynikami statystycznej obróbki danych dla pierwiastków oznaczonych materiale MODAS-5 (M-5 CodTis).

Kryteria wyznaczania certyfikowanych wartości stężeń pierwiastków w nowych materiałach odniesienia

1. Względna niepewność średniej generalnej:

$$\frac{SD \cdot t_{0.05}}{\sqrt{N} \cdot \bar{X}} \leq 20\% \text{ (pierwiastki śladowe)}$$
$$\leq 10\% \text{ (makroskładniki)}$$

makroskładniki – pierwiastki o stężeniu przekraczającym 0.5% (5000 mg kg⁻¹)

2. Średnia generalna musi być wyznaczona z populacji co najmniej 4 średnich laboratoryjnych pozostałych po odrzuceniu wyników odbiegających, uzyskanych za pomocą więcej niż jednej techniki analitycznej. Jeśli wyniki zostały uzyskane tylko jedną metodą, wówczas ich liczba nie może być mniejsza od 5.

3. Jeżeli spełnione są powyższe kryteria, ale wśród populacji zaakceptowanych średnich laboratoryjnych występują znaczące rozbieżności pomiędzy wynikami uzyskanymi za pomocą różnych technik analitycznych, wówczas stężenie danego pierwiastka nie uzyskuje statusu wartości certyfikowanej, lecz jedynie informacyjnej.

Kryterium wyznaczania wartości informacyjnych

Wartości informacyjne można przypisać dla tych pierwiastków, które wprawdzie nie spełniają kryteriów 1–3, natomiast spełniają warunek, że względna niepewność średniej generalnej, obliczonej na podstawie minimum 3 średnich laboratoryjnych nie może przekraczać:

$$\frac{SD \cdot t_{0.05}}{\sqrt{N} \cdot \bar{X}} \leq 50\% \text{ (pierwiastki śladowe)}$$
$$\leq 30\% \text{ (makroskładniki)}$$

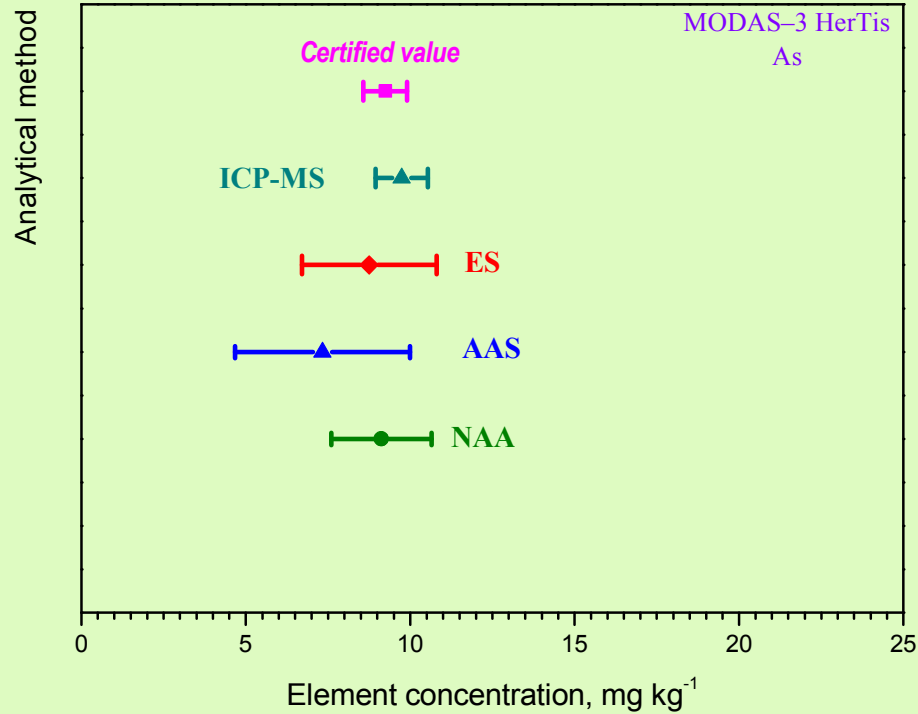
Wartości informacyjne podawane są wyłącznie jako liczby, bez niepewności.

Analiza wyników statystycznej obróbki danych z porównania międzylaboratoryjnego jako podstawa do nadania pierwiastkom statusu wartości certyfikowanej lub informacyjnej w oparciu o ustalone kryteria

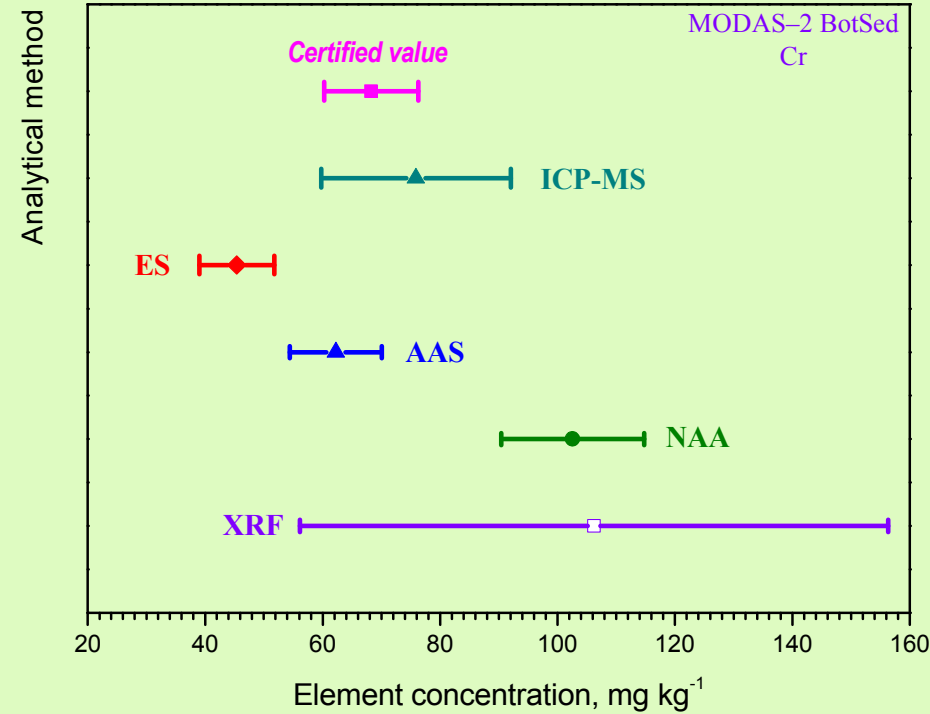
ELEMENT	UNIT	NUMBER OF ACCEPTED LABORATORY AVERAGES	OVERALL MEAN OF ACCEPTED LABORATORY AVERAGES	STANDARD DEVIATION	CONFIDENCE LIMITS FOR THE OVERALL MEAN AT SIGNIFICANCE LEVEL = 0.05		$\frac{SD \cdot t_{0.05}}{\sqrt{N \cdot \bar{X}}}$
		N	\bar{X}	SD	LEFT	RIGHT	[%]
Al	ppm	5	21.478	10.25	8.758	34.198	59.223
As	ppm	29	9.217	1.69	8.575	9.860	6.976
Ba	ppm	18	2.712	0.49	2.47	2.955	8.960
Ca	wt %	16	3.729	1.69	2.830	4.629	24.135
Cd	ppb	34	324.523	71.41	299.594	349.452	7.682
Co	ppb	20	69.273	10.82	64.211	74.335	7.307
Cr	ppb	32	0.915	0.27	0.817	1.013	10.710
Cs	ppb	22	83.26	14.16	76.982	89.538	7.540
Cu	ppm	37	3.194	0.46	3.04	3.349	4.853
Fe	ppm	39	190.375	27.79	181.363	199.386	4.733
Hg	ppb	28	227.028	45.26	209.476	244.58	7.731
K	wt %	14	1.169	0.18	1.068	1.270	8.640
Mg	ppm	12	2959.298	219.11	2820.082	3098.513	4.704
Mn	ppm	35	5.775	1.57	5.236	6.315	9.351
Mo	ppb	8	126.975	22.07	108.522	145.428	14.533
Na	wt %	13	1.924	0.21	1.795	2.053	6.705
Pb	ppb	15	103.981	20.88	92.419	115.543	11.119
Rb	ppm	17	2.320	0.28	2.174	2.465	6.250
Se	ppm	27	2.624	0.52	2.417	2.830	7.851
Sm	ppb	3	1.815	0.21	1.283	2.347	29.311
Sr	ppm	25	191.632	28.62	179.816	203.447	6.165
Y	ppb	3	9.618	0.34	8.763	10.472	8.879
Zn	ppm	50	110.749	10.77	107.685	113.812	2.766

Sprawdzanie zgodności metod analitycznych (kryterium 3)

Dobra zgodność metod analitycznych



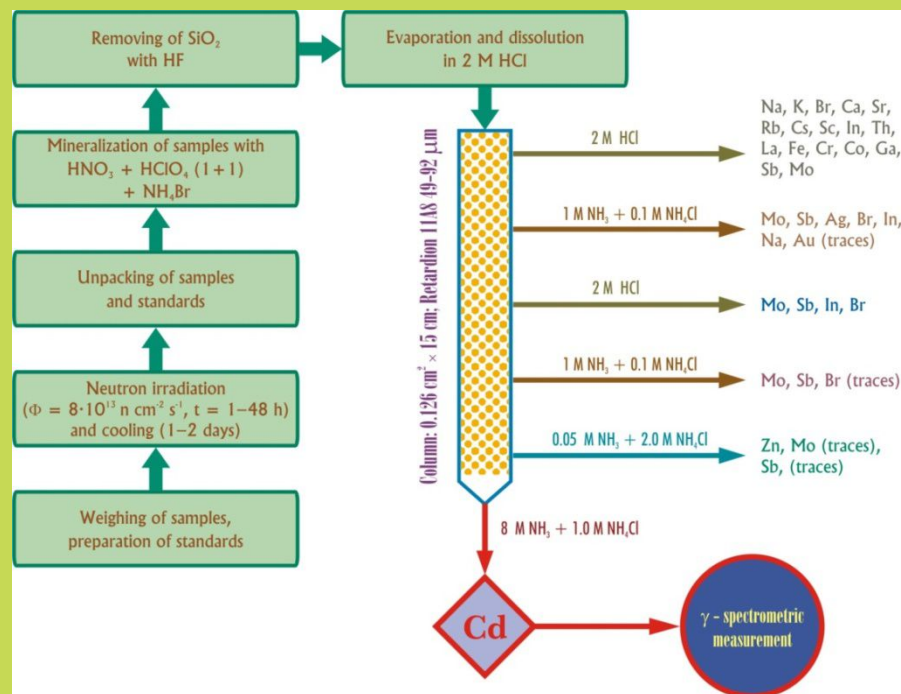
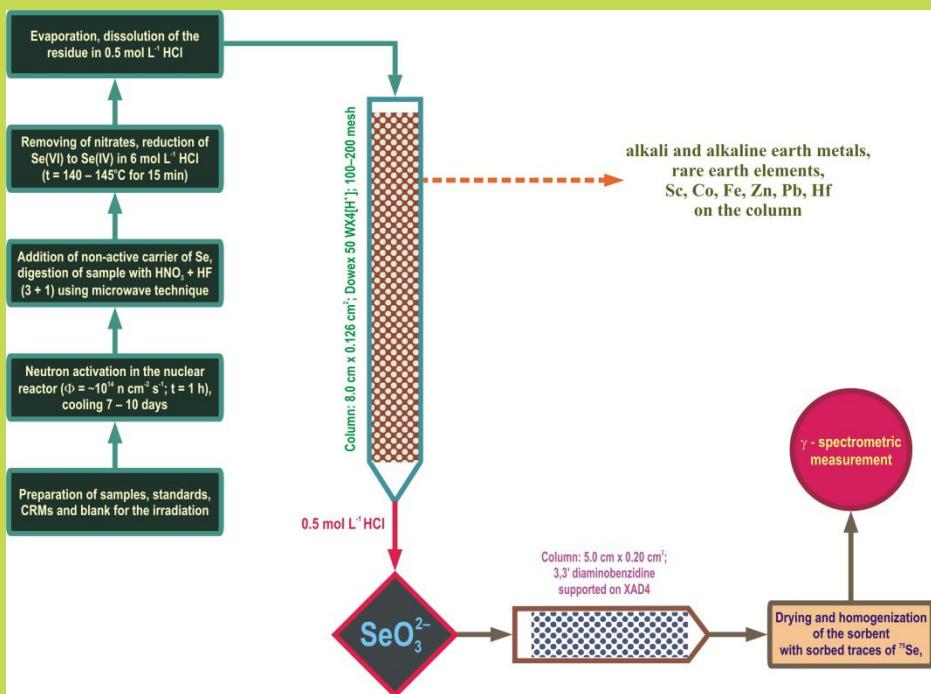
Rozbieżność metod analitycznych



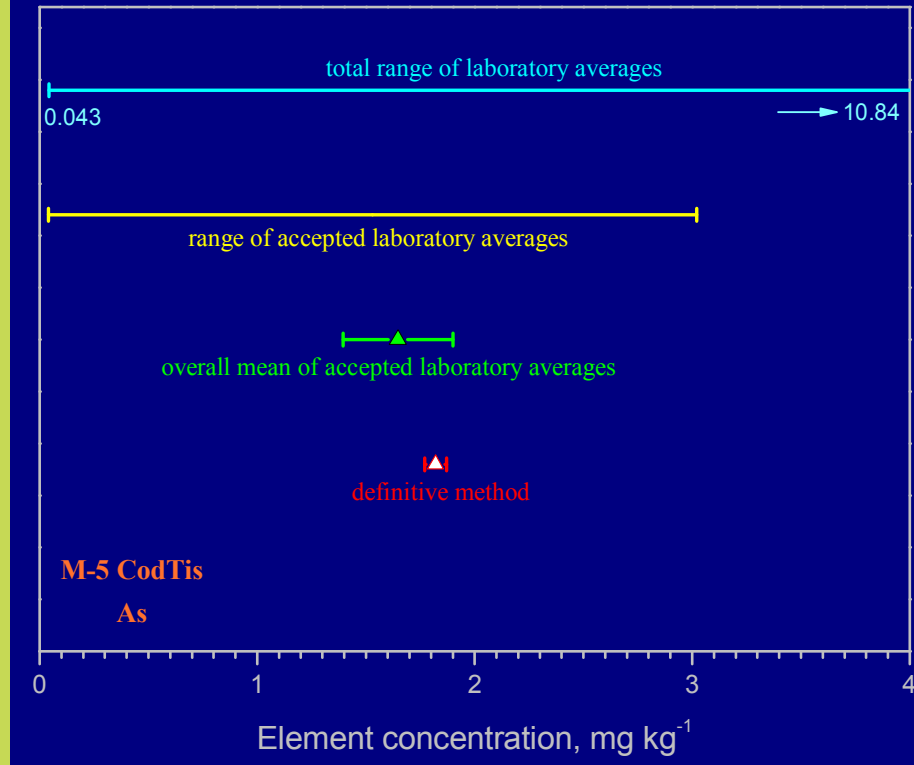
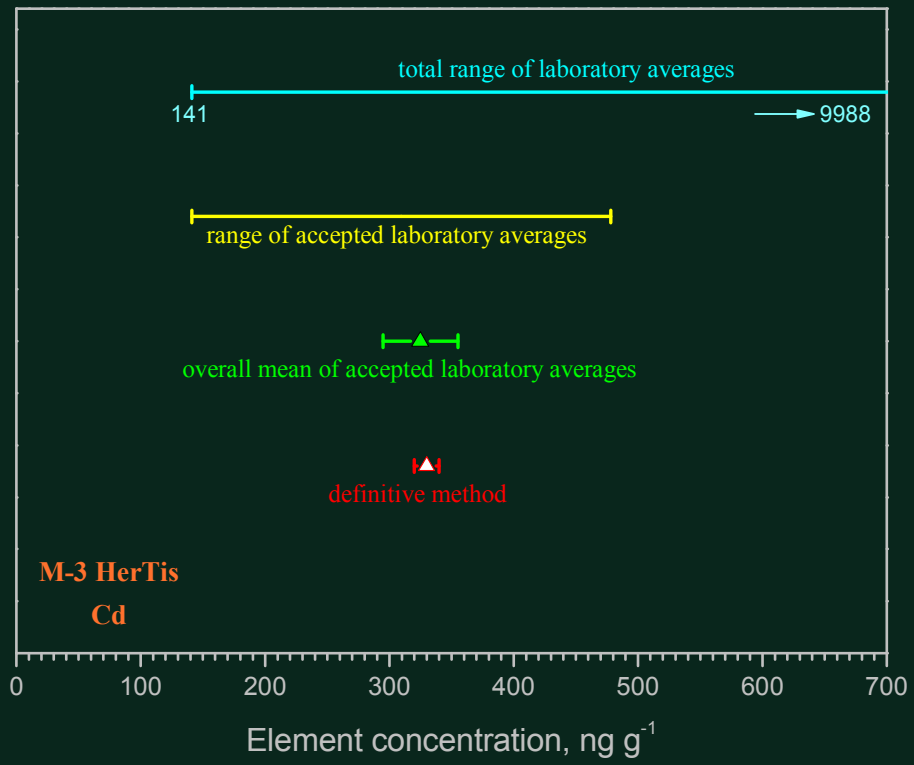
Wszystkie pierwiastki spełniające kryteria 1-3 sprawdza się pod kątem zgodności poszczególnych technik analitycznych. W przypadku stwierdzenia istotnych rozbieżności zawartość danego pierwiastka nie uzyskuje statusu wartości certyfikowanej, a jedynie informacyjnej.

Potwierdzenie prawidłowości certyfikacji nowych materiałów odniesienia z wykorzystaniem podstawowych pomiarowych procedur odniesienia (metod definitywnych)

Prawidłowość certyfikacji dla kilku pierwiastków (As, Cd, Co, Fe, Se, U) została dodatkowo potwierdzona wynikami uzyskanymi za pomocą podstawowych pomiarowych procedur odniesienia opartych na radiochemicznej neutronowej analizie aktywacyjnej (RNAA).



Metody oznaczania Se i Cd za pomocą NAA oparte na selektywnym i ilościowym wydzieleniu analitów z wykorzystaniem technik chromatograficznych.



Ilustracja potwierdzenia prawidłowości certyfikacji nowych materiałów odniesienia z wykorzystaniem podstawowych pomiarowych procedur odniesienia (metod definitywnych) dla As i Cd.

Niepewność wartości certyfikowanej

wartość certyfikowana: $\bar{X} \pm U$

$k = t_{0.05}$ (wartość testu t dla $\alpha = 0.05$ oraz $n - 1$ stopni swobody; n jest liczbą średnich laboratoryjnych)

średnia generalna

(obliczona w wyniku statystycznej obróbki danych z porównania międzylaboratoryjnego)

niepewność rozszerzona: $U = k \cdot u_c$

standardowa niepewność złożona:

$$u_c = \sqrt{u_{\text{interlab}}^2 + u_{\text{lstab}}^2 + u_{\text{inhom}}^2 + u_m^2}$$

u_{interlab} – niepewność średniej generalnej (obliczona w wyniku statystycznej obróbki danych z porównania międzylaboratoryjnego)

u_{lstab} – niepewność związana z długookresową trwałością materiału (obliczona na podstawie badań trwałości)

u_m – niepewność związana z oznaczaniem zawartości wody w materiale

u_{inhom} – niepewność związana z niejednorodnością materiału (obliczona na podstawie badań homogeniczności)

MODAS-5 *Cod Tissue* (M-5 CodTis)

wartości certyfikowane – 18 pierwiastków

As	ppm	1.64 ± 0.26	Mg	ppm	1199 ± 136
Ba	ppm	0.162 ± 0.026	Mn	ppm	0.921 ± 0.063
Br	ppm	24.8 ± 3.6	Na	ppm	3430 ± 134
Cl	ppm	3771 ± 1092	P	wt %	0.960 ± 0.099
Cs	ppb	58.77 ± 4.49	Rb	ppm	4.54 ± 0.25
Cu	ppm	1.38 ± 0.06	S	wt %	1.047 ± 0.144
Fe	ppm	13.2 ± 0.9	Se	ppm	1.33 ± 0.08
Hg	ppb	310 ± 17	Sr	ppm	4.07 ± 0.31
K	wt %	1.930 ± 0.074	Zn	ppm	20.1 ± 0.6

wartości informacyjne – 8 pierwiastków

Bi	ppb	7.0	Cr	ppb	201
Ca	ppm	1109	Li	ppb	26
Cd	ppb	5.0	Ni	ppb	136
Co	ppb	14	Pb	ppb	45

MODAS-4 *Cormorant Tissue* (M-4 CormTis)

wartości certyfikowane – 21 pierwiastków

As	ppb	121	±	10	Na	ppm	2166	±	114
Br	ppm	10.4	±	0.8	P	wt %	0.892	±	0.132
Cd	ppb	17.2	±	1.9	Pb	ppm	2.33	±	0.25
Co	ppb	41.0	±	3.2	Rb	ppm	13.4	±	0.5
Cs	ppb	35.8	±	4.4	S	wt %	1.043	±	0.083
Cu	ppm	19.5	±	0.7	Sb	ppb	66.7	±	11.7
Fe	ppm	280	±	8	Se	ppm	1.27	±	0.11
Hg	ppm	2.20	±	0.09	Sr	ppm	0.236	±	0.030
K	wt %	1.188	±	0.059	V	ppb	7.79	±	1.08
Mg	ppm	1008	±	105	Zn	ppm	63.4	±	1.9
Mn	ppm	2.16	±	0.14					

wartości informacyjne – 4 pierwiastki

Ag	ppb	3.84
Ca	ppm	258
Cr	ppb	158
Mo	ppb	90.8

MODAS-3 Herring Tissue (M-3 HerTis)

wartości certyfikowane – 30 pierwiastków

Ag	ppb	35.6	±	4.6	Mn	ppm	5.78	±	0.54
As	ppm	9.24	±	0.67	Mo	ppb	127	±	18
Ba	ppm	2.71	±	0.24	Na	wt %	1.937	±	0.138
Br	ppm	113	±	3	Ni	ppm	0.316	±	0.046
Cd	ppb	325	±	25	P	wt %	2.348	±	0.362
Cl	wt %	2.788	±	0.428	Pb	ppb	104	±	12
Co	ppb	69.3	±	6.1	Rb	ppm	2.33	±	0.15
Cr	ppm	0.901	±	0.103	S	wt %	0.928	±	0.082
Cs	ppb	84.7	±	6.4	Sb	ppb	15.8	±	3.7
Cu	ppm	3.19	±	0.15	Sc	ppb	3.19	±	0.34
Fe	ppm	190	±	10	Se	ppm	2.63	±	0.22
Hg	ppb	227	±	18	Sr	ppm	192	±	12
K	wt %	1.177	±	0.110	U	ppb	75.2	±	7.2
Li	ppm	0.896	±	0.101	V	ppb	782	±	103
Mg	ppm	2959	±	139	Zn	ppm	111	±	3

wartości informacyjne – 3 pierwiastki

Ca	wt %	3.694
Sm	ppb	1.815
Y	ppb	9.618

MODAS-2 *Bottom Sediment* (M-2 BotSed)

wartości certyfikowane – 41 pierwiastków

Al	wt %	3.766	±	0.347	Gd	ppm	5.06	±	0.29	Rb	ppm	71.1	±	2.3
As	ppm	7.07	±	0.59	Hg	ppm	0.884	±	0.035	Sb	ppm	0.955	±	0.160
Ba	ppm	266	±	35	Ho	ppm	0.706	±	0.126	Sc	ppm	7.10	±	0.67
Bi	ppm	0.363	±	0.092	La	ppm	28.6	±	3.3	Sm	ppm	5.23	±	0.28
Ca	wt %	6.405	±	0.474	Li	ppm	27.3	±	3.4	Sn	ppm	3.17	±	0.63
Cd	ppm	2.17	±	0.08	Lu	ppm	0.337	±	0.062	Sr	ppm	197	±	15
Ce	ppm	63.4	±	5.2	Mn	ppm	1022	±	30	Tb	ppm	0.694	±	0.045
Co	ppm	7.90	±	0.63	Mo	ppm	1.01	±	0.14	Ti	ppm	3246	±	404
Cs	ppm	4.24	±	0.21	Nb	ppm	11.2	±	1.6	U	ppm	2.58	±	0.47
Cu	ppm	32.9	±	1.0	Nd	ppm	27.1	±	3.0	V	ppm	80.4	±	9.6
Dy	ppm	3.66	±	0.59	Ni	ppm	35.4	±	1.9	Y	ppm	20.9	±	3.9
Er	ppm	2.06	±	0.38	P	ppm	1750	±	110	Yb	ppm	2.37	±	0.41
Eu	ppm	0.860	±	0.078	Pb	ppm	35.9	±	2.4	Zn	ppm	276	±	7
Ga	ppm	8.96	±	1.16	Pr	ppm	7.00	±	0.73					

wartości informacyjne – 16 pierwiastków

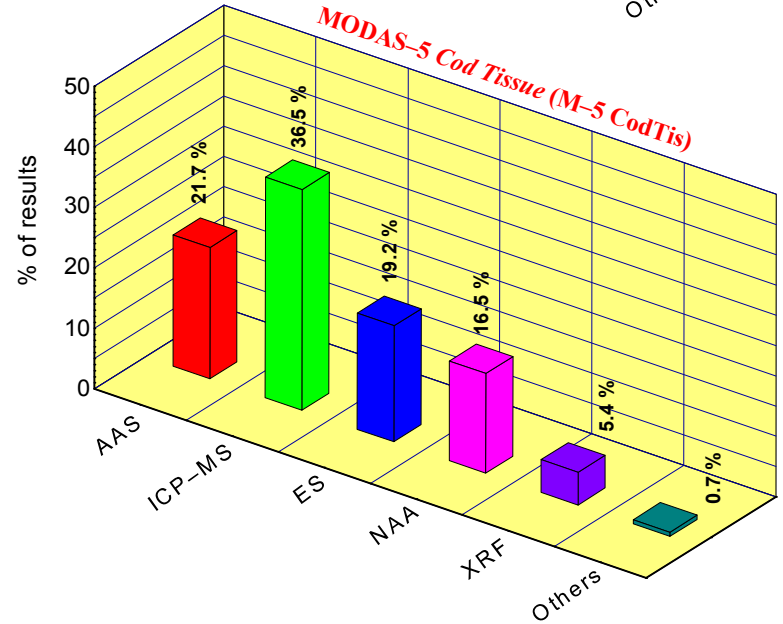
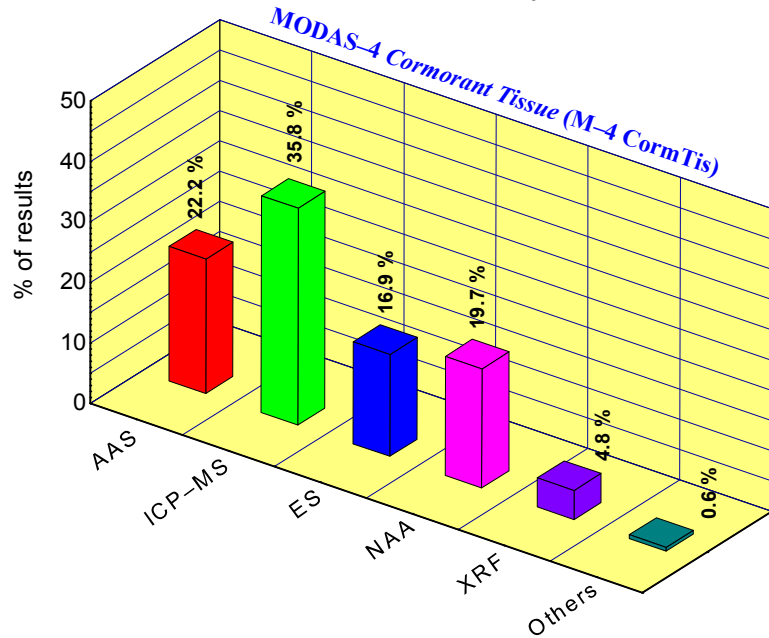
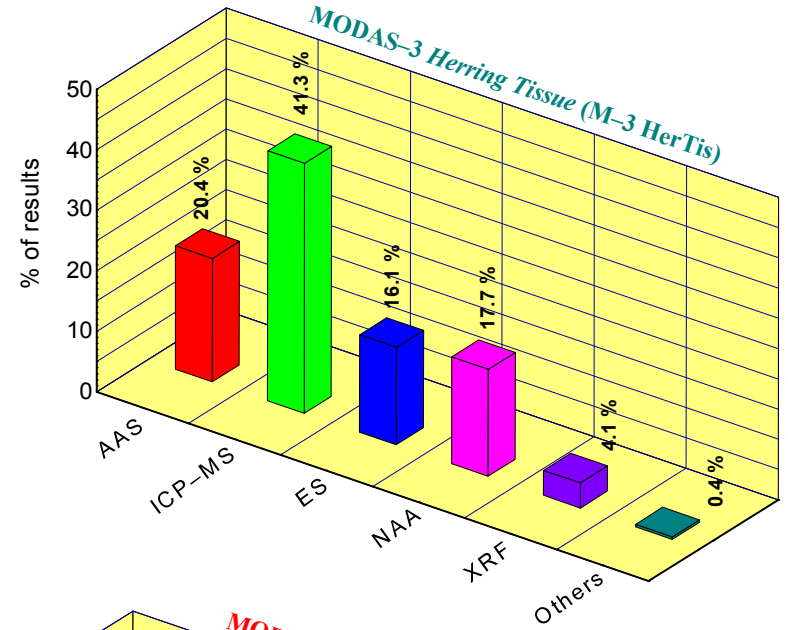
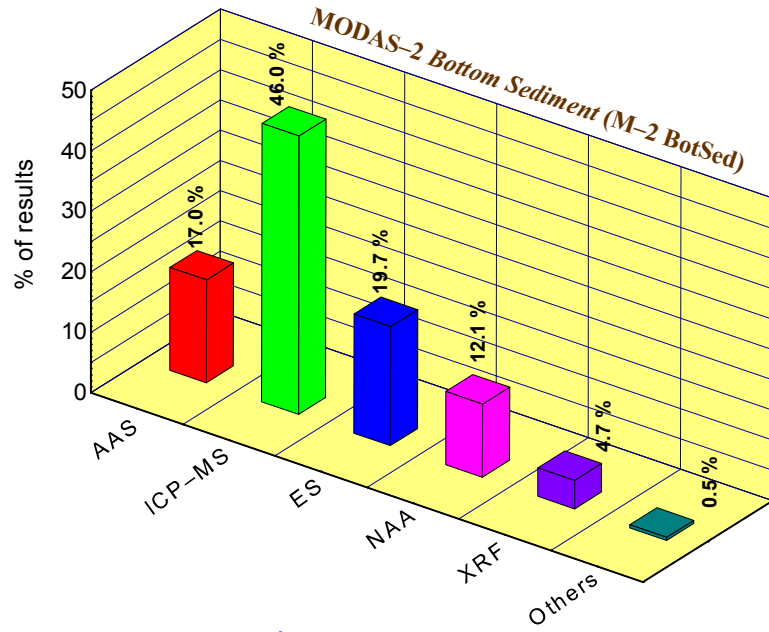
Ag	ppm	1.14	K	wt %	1.106	Tl	ppm	0.621
Be	ppm	1.23	Mg	ppm	5695	Tm	ppm	0.294
Br	ppm	13.9	Na	ppm	4273	W	ppm	2.43
Cr	ppm	68.3	S	ppm	2606	Zr	ppm	434
Fe	wt %	2.598	Se	ppm	1.57			
Hf	ppm	11.6	Ta	ppm	1.01			

Obserwacje dotyczące technik analitycznych stosowanych w procesie certyfikacji nowych materiałów odniesienia MODAS-2, MODAS-3, MODAS-4 i MODAS-5

Oprócz zasadniczego celu tj. certyfikacji materiałów-kandydatów na zawartość pierwiastków, porównania międzylaboratoryjne dostarczają wielu cennych informacji na temat stosowanych przez uczestników technik analitycznych:

- pozycja danej techniki na tle pozostałych,
- zmiany tej pozycji w czasie na tle poprzednich badań certyfikacyjnych,
- uchwycenie zarysowujących się tendencji.

Udział poszczególnych metod analitycznych w certyfikacji materiałów odniesienia MODAS-2, MODAS-3, MODAS-4 i MODAS-5



Udział metod analitycznych w badaniach certyfikacyjnych organizowanych przez IChTJ na przestrzeni lat

