

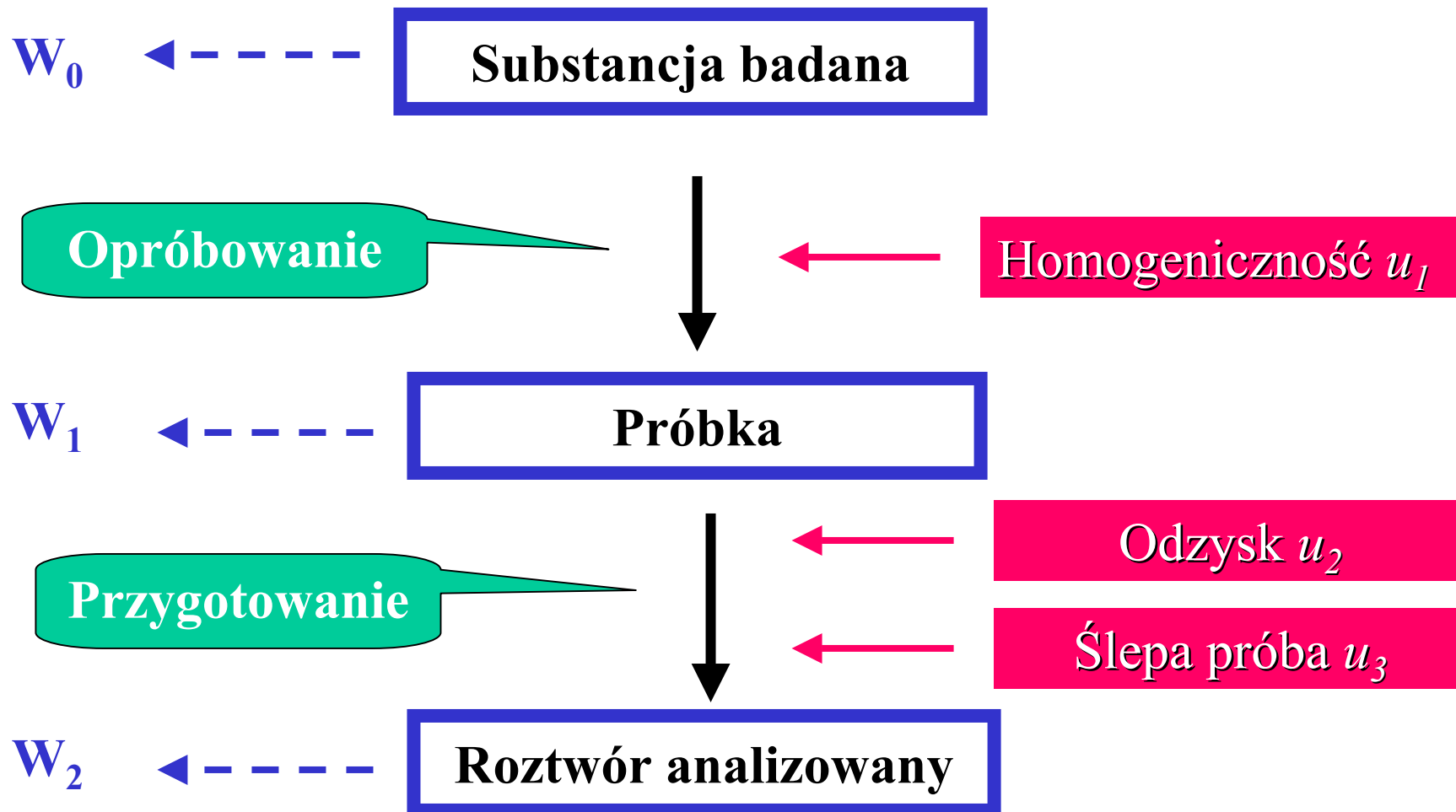
Aspekty metrologiczne analizy próbek środowiskowych metoda FAAS i ICP-OES

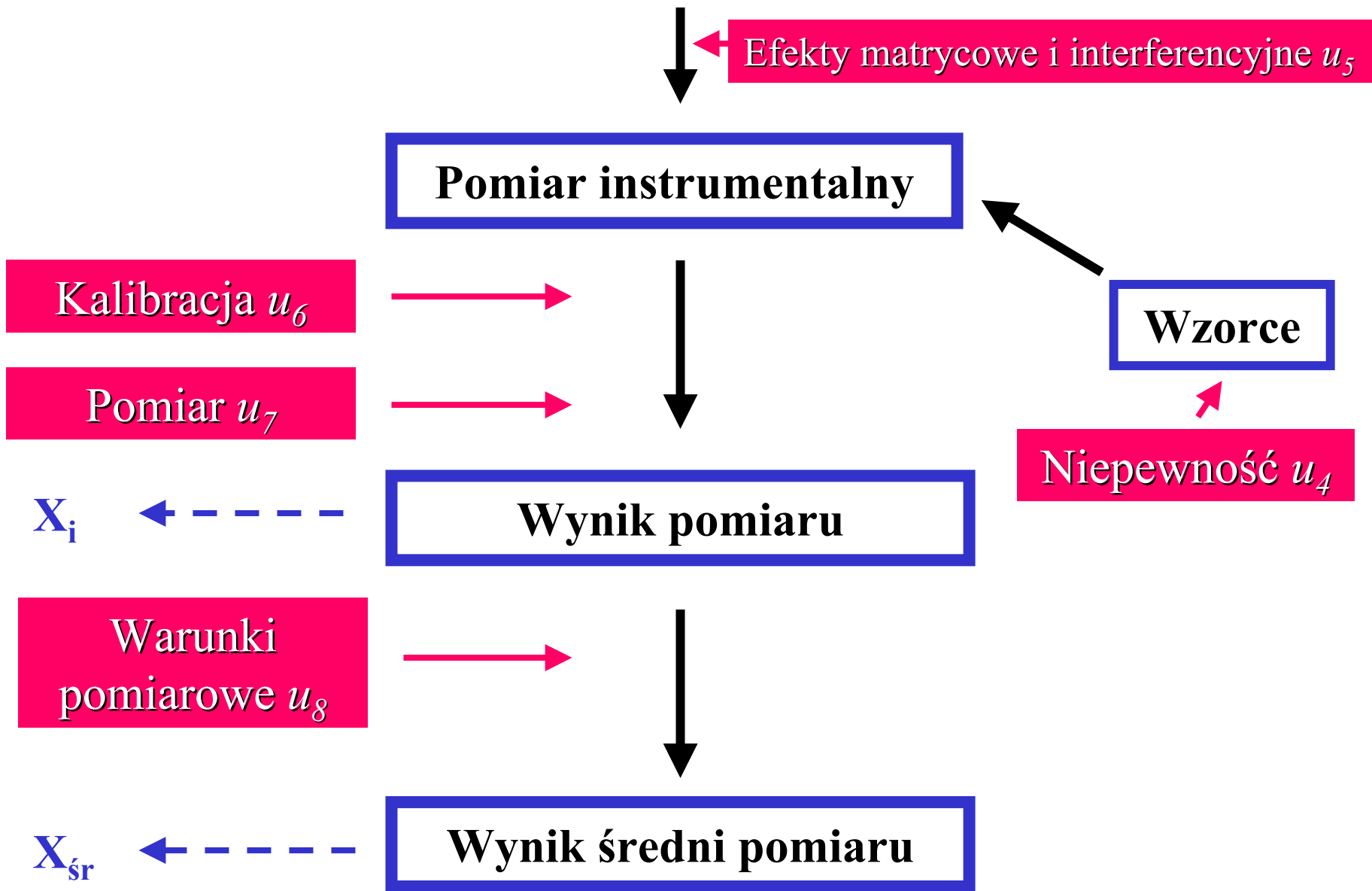


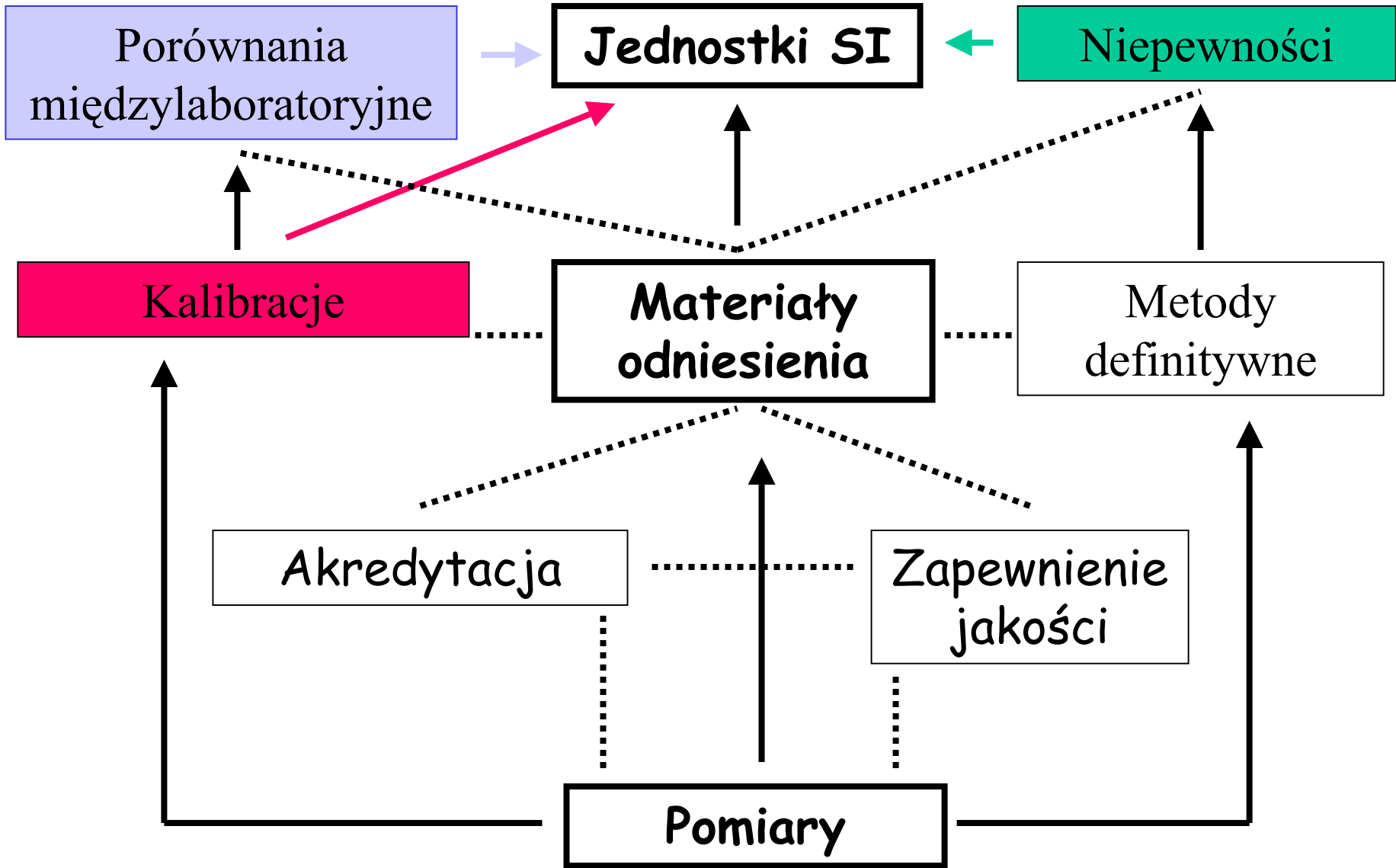
Piotr Paślawski

*Państwowy Instytut Geologiczny
Centralne Laboratorium Chemiczne*

Pomiar chemiczny i jego niepewność







Pomiary chemiczne pośrednio zależą od pomiarów innych wielkości np.: wagi próbki, objętości roztworu próbki, sygnału próbki oraz sygnału od serii wzorców chemicznych. Jeżeli stosujemy wzorce zgodne z jednostkami *SI* uzyskujemy również spójność pomiaru chemicznego z systemem *SI*.

Strategia ustalenia spójności pomiarów chemicznych

- ▶ Zdefiniowanie analitu wraz z jednostkami pomiarowymi i poziomem akceptacji niepewności pomiaru
- ▶ Wybór metody pomiarowej. Ustalenie podczas walidacji metody: sposobu obliczenia wyniku (równania), wartości stałych i warunków pomiarowych.

► Wykonanie pomiarów w następujący sposób:

wykonanie pomiarów zmiennych czynników wchodzących w skład wzoru obliczeniowego np. stężenia analitu przez pomiary standardowe (ważenie, pomiar objętości, odczyty z krzywej kalibracji, określenie współczynnika korekcji błędu systematycznego),

- wykonanie pomiarów innych wielkości mogących wpływać na wynik, np. temperatury otoczenia.

► Obliczenie wyniku wykorzystując dane dla analitu oraz stałe chemiczne i fizyczne.

► Wyliczone wartości pomiarowe są spójne z wykonywanymi pomiarami standardowymi spójnymi z wzorcami **SI** wyższego rzędu.

► Wartości pomiarowe są spójne z wzorcami krajowymi a ich niepewność zależy od niepewności standardowych związanych z procesami pomiarowymi i wzorcami pomiarowymi.

► Dokument spójności pomiarowej powiązany jest z wzorcami kalibracyjnymi dla kluczowych pomiarów instrumentalnych.

UWAGI

1. Spójności wszystkich stałych pomiarowych muszą być wzięte z odpowiedniej literatury (tj. z tabel IUPAC) lub muszą bazować na pomiarach spójnych z laboratoriami wzorcującymi (np. współczynniki korekcji błędów systematycznych).

2. Spójność wzorców i pomiarów kalibracyjnych musi wynikać ze stosowania urządzeń kalibrowanych przy użyciu wzorców spójnych z jednostkami **SI**.

Przykład spójności pomiarowej dla oznaczenia zawartości kadmu w glebie metodą ICP-OES

- ▶ Klient potrzebuje informacji o zawartości kadmu w glebie, oznaczonej w mg/kg suchej masy.
- ▶ Metodą pomiarową ma być ICP-OES. Do obliczeń ma być stosowany następujący model matematyczny:

$$C = C_{\text{kal}} \cdot V / m \cdot R \text{ (mg/kg)}$$

gdzie:

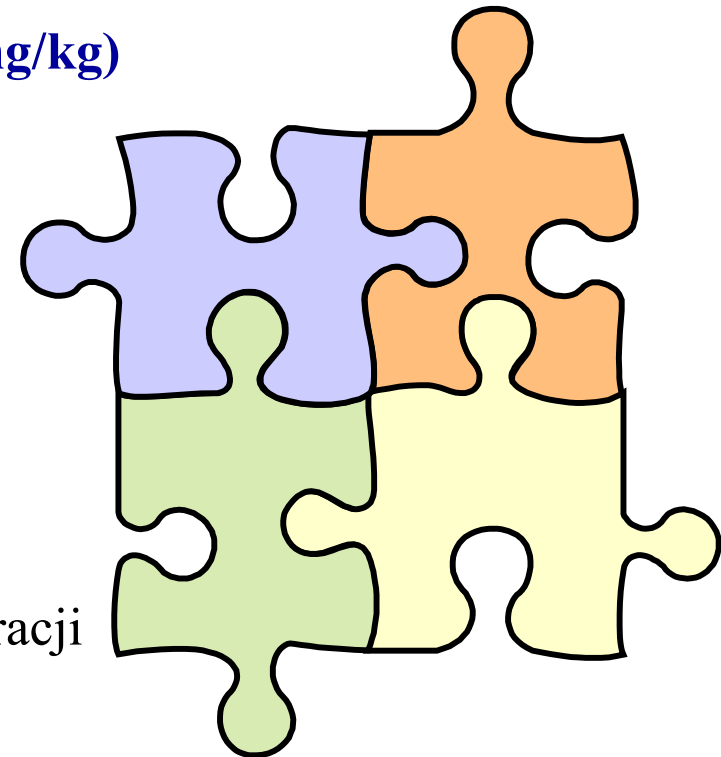
C – stężenie kadmu w glebie

V – objętość końcowa mierzonej próbki

m – waga suchej próbki

R – odzysk metody

C_{kal} - stężenie w próbce odczytane z krzywej kalibracji



Spójność pomiarowa stężenia kadmu realizowana jest w następujący sposób:

- * c_{kal} jest spójne z jednostkami **SI** przez wzorzec *RM* oraz pomiar objętości V i ważenie m ,
- ** m i V jest spójne z jednostkami **SI** przez wzorcowanie wagi i naczyń pomiarowych,
- *** odzysk R jest spójny z jednostkami **SI** przez materiał odniesienia CRM lub dodatek wzorca,
- **** temperatura i czas suszenia gleby jest spójna z jednostkami **SI** przez wzorcowany termometr i czasomierz,

Ustalenie spójności CRM z jednostkami SI:

- * czystość CRM ustalona przy pomocy metodą odniesienia,
- ** pomiar masy wykonany przy pomocy wzorcowanej wagi,
- *** pomiar objętości wykonany przy pomocy wzorcowanego naczynia,
- **** masy atomowe wzięte z tablic IUPAC,
- ***** wartość certyfikowana ustalona metodą odniesienia lub metodami o znanym błędzie systematycznym

Jakość kontroli analitycznej

Analizy podwójne (równoległe)



Analizy podwójne próbek archiwalnych



Metoda rozcieńczeń próbki



Metoda dodatku wzorca



Metoda dodatku matrycy (obciążenie matrycą)



↓

Metoda dodatku analitu i kolejnych rozcieńczeń

↓

Laboratoryjny materiał kontrolny (*HRM*)

↓

Badanie biegłości dla wszystkich (średnia)

↓

Porównanie z analizą metodą odniesienia

↓

Badanie biegłości z udziałem wybranych laboratoriów (średnia)

↓

Porównanie międzylaboratoryjne certyfikujące

↓



Porównanie międzylaboratoryjne certyfikujące

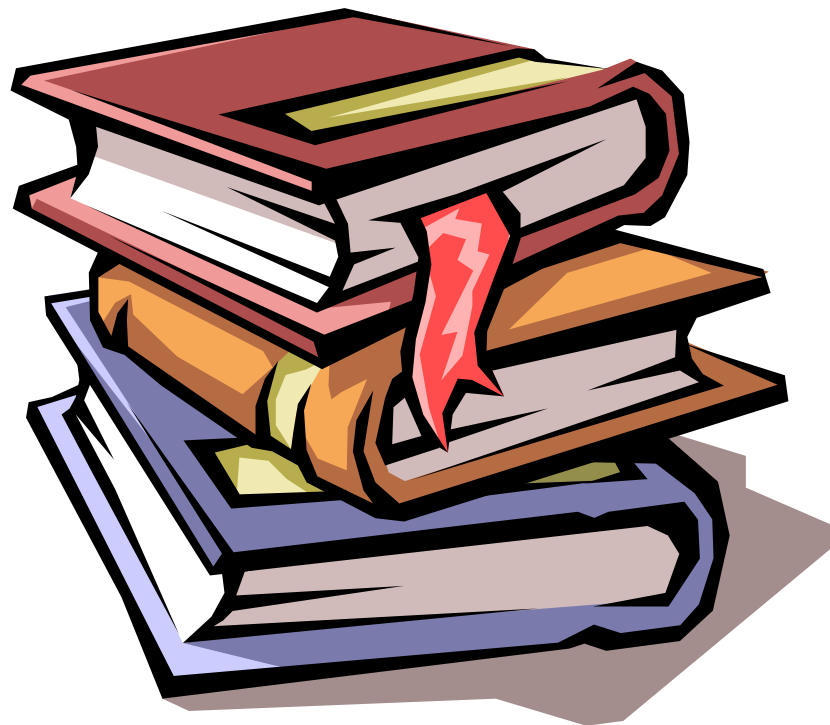


Materiał odniesienia (*RM*)



Certyfikowany materiał odniesienia (*CRM*)

Spis literatury



Spójność pomiarowa

Buzoianu M., Aboul-Encin H.Y. (1997) – The traceability of analytical measurements. *Accred. Qual. Assur.* 2, 11-17.

King B. (2003) – Meeting ISO/IEC 17025 traceability requirements. A new guide with worked examples. *Accred. Qual. Assur.* 8, 380-382.

Kuselman I., Weisman A., Wegscheider W. (2002) – Traceable property values of in-house reference materials. *Accred. Qual. Assur.* 7, 122-124.

Love J.L. (2002) – Chemical metrology, chemistry and the uncertainty of chemical measurements. *Accred. Qual. Assur.* 7, 95-100.

Meinrath G., Kalin M. (2005) – The role of metrology in making chemistry sustainable. *Accred. Qual. Assur.* 10, 327-337.

Pan X.R. (1996) – The traceability scheme in chemical measurement. *Accred. Qual. Assur.* 1, 181-185.

Pendrill L.R. (2005) – Meeting future needs for metrological traceability - a physicist's view. *Accred. Qual. Assur.* 10, 133-139.

Niepewność

Bettencourt da Silva R.J.N., Filomena M., Camoes Joao Seabra e Barros G.F.C. (1998) – Validation of the uncertainty evaluation for the determination of metals in solid samples by atomic spectrometry. *Accred. Qual. Assur.* 3, 155-160.

Haouet M.N., Chessa G., Fioroni L., Galarini R. (2006) – Estimation of uncertainty for the determination of mercury in food by CVAAS. *Accred. Qual. Assur.* 11, 17-22.

Hasselbarth W. (1998) – Uncertainty – the key topic of metrology in chemistry. *Accred. Qual. Assur.* 3, 115-116.

Hirano Y., Imai K., Yasuda K. (2005) – Uncertainty of atomic absorption spectrometer. *Accred. Qual. Assur.* 10, 190-196.

Gluschke M., Wellmitz J., Lepom P. (2004) – A case study in the practical estimation of measurement uncertainty. *Accred. Qual. Assur.* 9, 155-160.

Kurfurst U. (1998) – Consideration of the uncertainty in the CRM value with the analysis of solid materials using atomic spectrometry. Part 1. Evaluation and benefit of method uncertainty using certified reference materials. *Accred. Qual. Assur.* 3, 406-411.

Kuselman I., Anisimov B., Shenhar A., Lepek A. (1997) – Validation of computer program for atomic absorption analysis. *Accred. Qual. Assur.* 2, 234-237.

Ricardo J.N., da Silva B., Filomena M., Camoes G.F.C., Barros J.S. (1998) – Validation of the uncertainty evaluation for the determination of metals in solid samples by atomic spectrometry. *Accred. Qual. Assur.* 3, 155-160.

Synek V., Subert P., Marecek J. (2000) – Uncertainty of mercury determinations in biological materials using an atomic absorption spectrometer – AMA 254. *Accred. Qual.* 5, 58-66.



(materials)

Piotr Paślawski

Państwowy Instytut Geologiczny

Centralne Laboratorium

Chemiczne

W celu uzyskania spójności IHRM konieczne jest porównanie go z wyższego rzędu certyfikowanym materiałem odniesienia CRM z wystarczająco podobną matrycą.

Podejście do tego zagadnienia polega na przeniesieniu informacji pomiarowej z odpowiedniego CRM na przygotowywany IHRM. Muszą być spełnione następujące warunki:

1. IHRM i CRM są podobnymi materiałami,
2. różnica w stężeniu składników matrycowych IHRM i CRM (nie będących przedmiotem badania) oraz w ich cechach chemicznych i fizycznych (np. w rozpuszczalności) nie powinny przeszkadzać w analizie wybraną metodą,
3. stężenie badanych składników w IHRM oraz CRM nie powinny różnić się więcej niż 2 razy.

Spójność pomiarowa

Porównywanie materiałów odbywa się parami, jedna porcja IHRM oraz jedna porcja CRM, analizując tą samą metodą w tym samym laboratorium i w tych samych warunkach (praktycznie każda para równocześnie). Porównuje się stężenia w materiale domowym C_{IHRM} z wartością certyfikowaną C_{CRM} dla wszystkich par:

$$E_i = C_{\text{IHRM}} - C_{\text{CRM}}$$

dla $i = 1, 2, \dots, n \geq 20$

$$C_{\text{IHRM}} = C_{\text{CRM}} + E_{\text{śr}}$$

gdzie średnia różnica pomiędzy materiałami wynosi:

$$E_{\text{śr}} = \sum E_i / n$$

Spójność pomiarowa (cd.)

Nawet gdy C_{IHRM} oraz C_{CRM} obarczone są systematycznym błędem to E_i jest wolne od błędu. Niepewność standardowa zostaje przeniesiona z niepewności CRM, jeżeli niepewność $u(C_{\text{IHRM}})/u(C_{\text{CRM}}) > 4$ to niepewność CRM można pominąć (ILAC-G9, 1996).

* Wzór na niepewność IHRM:

$$u^2(C_{\text{IHRM}}) = [u^2(C_{\text{CRM}}) + u^2(E_{\text{śr}})]^{1/2}$$

$$** u^2(E_{\text{śr}}) = \sum (E_i - E_{\text{śr}})^2 / (n-1)n$$

n – ilość analizowanych par materiałów odniesienia

Przykład spójności pomiarowej materiału

IHRM etanolu w wodzie

Materiałem CRM jest spirytus LGC404 o stężeniu etanolu w wodzie $5,00 \pm 0,03\%$ obj. przy poziomie ufności 95% (stosowany do oznaczenia zawartości alkoholu w piwie). Niepewność CRM wynosi: $u(C_{\text{CRM}}) = 0,03/2 = 0,015\%$ obj. (2 – współczynnik pokrycia)

Materiał IHRM przygotowano z etanolu przez rozcieńczenie wagowe wodą do 5% i dokładne wymieszanie. Wykonano następnie 20 analiz równoległych IHRM i CRM metodą chromatografii gazowej. Wyliczono $E_{\text{sr}} = -0,25\%$ obj. oraz stężenie IHRM: $C_{\text{IHRM}} = 5,00 - 0,25 = 4,75$. Średnie stężenie CRM z pomiarów 20 porcji wzorca wyniosło $5,02\%$ a niepewność z wzoru** $u(E_{\text{sr}}) = 0,004\%$

Z wzoru* wyliczono: $u(C_{\text{IHRM}}) = [0,015^2 + 0,004^2]^{1/2} = 0,016\%$ obj.

Łańcuch spójności

1. pomiar masy (m) IHRM spójny z jednostkami SI (wzorcowana waga i odważniki)
2. rozcieńczanie wagowe IHRM, pomiar objętości (V) spójne z jednostkami SI (wzorcowana kolba i waga)
3. porównanie zawartości IHRM z zawartością w spójnym CRM.

Przy braku CRM można wykonać porównanie z innym laboratorium stosującym zwalidowaną metodę analityczną nie obciążoną błędem systematycznym.

