

Materiały odniesienia i porównania międzylaboratoryjne - mit, konieczność czy alibi ?



Piotr Paślawski

2009

I. Materiały odniesienia

- **Mit** - *zastosowanie materiału odniesienia jest zawsze skuteczne i opłacalne*
- **Konieczność** – *element walidacji, kontrola roztwarzania, element kontroli jakości*
- **Alibi** – *wynik analizy materiału odniesienia jest prawidłowy i to wystarczy*

1. Zastosowanie materiału odniesienia zawsze jest skuteczne:

- 💣 materiał źle dobrany do składu analizowanych próbek (*np. inna forma analitu w próbce i materiale odniesienia*) może doprowadzić do z gruntu fałszywych wniosków,
- 💣 materiał odniesienia o sztucznej (syntetycznej) matrycy może zachowywać się inaczej niż próbka naturalna:
 - *może mieć inną trwałość,*
 - *może zawierać inne formy chemiczne analitu,*
 - *może powodować inne efekty matrycowe (może mieć np. inną gęstość),*

- ☛ nie można przy pomocy materiału odniesienia kontrolować etapu przygotowania mechanicznego próbki naturalnej,
- ☛ stosowany materiał odniesienia nie będzie skuteczny gdy jego wartość „prawdziwa” ma zbyt dużą niepewność,
- ☛ stężenie analitu w materiale odniesienia znacznie różni się od stężenia w badanej próbce

2. Stosowanie materiałów odniesienia jest zawsze opłacalne:

- ☛ wysoki koszt materiału (np. w przypadku CRM dla związków organicznych) może przekreślić korzyści z jego stosowania.

Konieczność

1. Jednym z elementów walidacji jest udowodnienie dokładności metody i najłatwiej jest to zrobić stosując naturalny materiał odniesienia.
2. Często korzystne jest wykonanie krzywej kalibracji przy pomocy wzorców będących naturalnymi materiałami odniesienia, zwłaszcza gdy duże znaczenie mają efekty matrycowe (np. w XRF).

- 3. Jest to czasami najprostsz y sposób na oszacowanie niepewności metody (niestety nie zawiera w sobie etapu pobrania próbki i jej przygotowania mechanicznego).**
- 4. Klienta interesuje często analiza określonego materiału i znacznie szybciej można przeprowadzić uproszczoną walidację metody opierając się na analizie podobnego materiału odniesienia.**
- 5. Wzorce syntetyczne mogą zachowywać się inaczej niż próbka naturalna, zwłaszcza przy roztwarzaniu oraz zachowywaniu się w czasie i w określonych warunkach środowiskowych.**

- 6. Metoda dodatku analitu do próbki rzeczywistej w wielu przypadkach zawodzi i jedyną możliwością jest zastosowanie materiału odniesienia.**
- 7. Czasami jest to jedyny sposób sprawdzenia prawidłowości roztwarzania próbek.**
- 8. Jest ważnym elementem sterowania jakością (badanie odzysku).**
- 9. Przy pomocy certyfikowanego materiału odniesienia można nadać spójność pomiarową „domowemu materiałowi odniesienia”.**

10. Zwiększenie zaufania do laboratorium klienta i organizacji akredytującej.

11. Zmniejszenie ryzyka.

12. Zmniejszenie kosztów.

Alibi

1. Klient jest informowany, że użyto certyfikowany materiał odniesienia w kontroli jakości i uzyskano wynik prawidłowy, *a np. popełniano błąd przy ucieraniu próbki klienta, czego nie robiono z zakupionym materiałem odniesienia.*
2. Zastosowano materiał odniesienia i to wystarczy, *a materiał nie ma nic wspólnego z analizowaną próbką i niczego nie kontroluje.*

II. Porównania międzylaboratoryjne

- **Mit** – *wyniki porównania międzylaboratoryjnego są zawsze obiektywne*
- **Konieczność** – *wymagania akredytacyjne*
- **Alibi** – *„wskaźnik Z” jest zadawalający i to wystarczy*

Mit

1. Wyniki porównania międzylaboratoryjnego są zawsze obiektywne, gdy tymczasem:

- ☛ część uczestników porównania „umówiła się co do wyniku” i nasz prawidłowy wynik odstaje od średniego wyniku uczestników,
- ☛ organizator porównania zastosował sztuczną matrycę próbki i niewiele ma to wspólnego z rzeczywistą próbką,
- ☛ organizator przygotował niehomogeniczną próbkę,
- ☛ organizator przygotował próbkę nietrwałą w czasie,

2. Udział w porównaniu międzylaboratoryjnym jest skutecznym elementem bieżącego sterowania jakością:

- 💣 w wielu przypadkach wyniki porównania przychodzą do uczestnika zbyt późno aby można było wykorzystać je do kontroli jakości.

3. Udział w porównaniu międzylaboratoryjnym jest zawsze korzystny dla laboratorium:

- 💣 uczestnicy określonego porównania są w większości zbyt słabi merytorycznie co powoduje duży rozrzut wyników i uzyskany „wskaźnik Z” jest prawie zawsze zadawalający.

Konieczność

- 1. Wymagania akredytacyjne.**
- 2. Czasami jedyna możliwość sprawdzenia własnej dokładności.**
- 3. Możliwość sprawdzenia jak daną analizę wykonują inni uczestnicy porównania.**
- 4. Możliwość zdobycia ciekawego naturalnego materiału odniesienia (czasami najważniejsze).**

- 5. Możliwość wykorzystania wyników porównania do oceny niepewności metody.**
- 6. Możliwość oceny biegłości laboratorium.**
- 7. Uzyskanie zaufania klienta i organizacji akredytującej.**
- 8. Zwiększenie zaufania analityka do własnej pracy.**
- 9. Poważny element reklamy laboratorium.**
- 10. Możliwość szybkiego oszacowania niepewności.**

Alibi

1. „Wskaźnik Z” jest zadawalający i reszta jest nieważna.
2. Spełniam wymagania akredytacyjne udziału w porównaniu i to wystarczy.
3. Klient otrzymuje informację o prawidłowym działaniu metody na podstawie uzyskanych wyników w badaniu biegłości chociaż jego próbki są zupełnie inne niż próbki stosowane w badaniu.

4. Laboratoria organizując lokalne porównania dla zbyt małej ilości laboratoriów mogą uzyskiwać podobne wyniki ale błędne.

Porównanie międzylaboratoryjne IMEP-20



Pierwiastki śladowe w mięsie
tuńczyka

Wynik jednego z laboratoriów

Pierw.	Atest (X_{ref})	U_r cert.	Wynik lab.	u_x lab.	Błąd wzg.	E_n lab.
	mg/kg	%	mg/kg	%	%	
As*	4,93 ±0,21	4,3	3,36 ±0,99	29,5	-32	-2,26
Pb*	0,498 ±0,0085	1,7	0,647 ±0,19	29,4	30	1,39
Hg**	4,32 ±0,16	3,7	4,54 ±0,16	3,5	5	0,43

U_r cert. - niepewność rozszerzona wartości certyfikowanej

* próbka spopielana;

** analiza bezpośrednia

Oznaczenie SP-ChZT wg PN-ISO 15705:2005

Próbka	Dodatek mg/L	Wynik mg/L	Odzysk %	CV_r %	CV_R %
Ściek komunalny oczyszczony 1	-	46,2	-	8,40	16,16
Ściek komunalny oczyszczony 2	-	145,6	-	3,94	7,11
Ściek przemysłowy 1	-	105,0	-	3,76	7,27
Ściek przemysłowy 1	-	365,2	-	2,49	4,54
Ściek przemysłowy 1	-	558,8	-	1,81	6,98
Wodoroftalan 20	20	21,1	105,4	17,17	20,52
Wodoroftalan 20 + 1000 chlorków	20	30,3	151,4	13,94	28,00
Wodoroftalan 20 + 2000 chlorków	20	36,3	181,7	15,63	28,96
Wodoroftalan 120	120	122,1	101,7	2,90	4,12
Wodoroftalan 850	850	851,1	100,1	1,21	1,75
Octan sodu 130	130	124,0	95,4	3,29	5,17
Octan sodu 800	800	753,2	94,2	1,58	6,13

Porównania międzylaboratoryjne ze stałym udziałem Centralnego Laboratorium Chemicznego PiG w zakresie oznaczania związków organicznych

Nazwa porównania	Matryca	Oznaczenia i metody	Częstotliwość	Organizator
CALITAX – LABAQUA, DRINKING WATER B	woda do picia	THM metoda GC-MSD /Headspace, WWA metoda GC-MSD, pestycydy chloroorganiczne metoda GC-ECD, lotne związki org. (VOC) metoda GC-MSD/Headspace	trzy razy w roku - od 1998 r. (3) próbki /rok	Fundacja CALITAX, Barcelona, Hiszpania
AQUACHECK – International Proficiency Testing and Benchmarking for Analytical Laboratories	ścieki, wody	Haloformy i rozpuszczalniki chlorowane, BTEX metoda GC-MSD /Headspace oraz pestycydy chloroorganiczne metoda GC-ECD i pestycydy fosforoorganiczne metoda GC-NPD	pięć razy w roku - od 2000 r. (10) próbek	Aquacheck division of WRc plc – Wielka Brytania

Nazwa porównania	Matryca	Oznaczenia i metody	Częstotliwość	Organizator
WEPAL The International Soil-Analytical Exchange Programme (ISE)	gleby	TOC i AOX metoda kulometryczna	cztery razy w roku - od 1995 r. (16) próbek	Wageningen University, Department Environmental Sciences, Sub-Department Soil Quality, Holandia
WEPAL The International Sediment Exchange for Tests on Organic Contaminants (SETOC)	osady	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) metoda GC-MSD, polichlorowane bifenylo (PCBs), pestycydy chloroorganiczne metoda GC-ECD, AOX i TOC metoda kulometryczna	cztery razy w roku - od 1995 r. (16) próbek	Wageningen University, Department Environmental Sciences, Sub-Department Soil Quality, Holandia
Intercomparison Exercise IAEA	różne próbki stałe	pestycydy chloroorganiczne i polichlorowane bifenylo (PCBs) metoda GC-ECD, WWA metoda GC-MSD	Raz w roku – od 1998 r. (1) próbka	International Atomic Energy Agency, Marine Environment Laboratory, Monaco

Porównania międzylaboratoryjne ze stałym udziałem Centralnego Laboratorium Chemicznego PIG w zakresie badań nieorganiki

Nazwa porównania	Matryca	Oznaczenia i metody	Częstotliwość	Organizator
CALITAX – LABAQUA, DRINKING WATER	woda do picia	Metale ciężkie metoda ICP-OES , aniony metoda HPLC	trzy razy w roku - od 1998 r. (3) próbki	Fundacja CALITAX, Barcelona, Hiszpania
AQUACHECK – International Proficiency Testing and Benchmarking for Analytical Laboratories	woda i ścieki	Metale ciężkie metoda ICP-OES oraz metoda ICP-MS (od 2005 r.), fizyko-chemia, aniony metoda HPLC	pięć razy w roku - od 2000 r. (10) próbek	Aquacheck division of WRc plc – Wielka Brytania

Nazwa porównania	Matryca	Oznaczenia i metody	Częstotliwość	Organizator
WEPAL The International Soil-Analytical Exchange Programme (ISE)	gleby	Metale ciężkie po rozkładzie wodą królewską metoda ICP-OES oraz zawartość całkowita metoda XRF oraz pH metoda elektrochemiczna	cztery razy w roku - od 1995 r. (16) próbek	Wageningen University, Department Environmental Sciences, Sub-Department Soil Quality, Holandia
WEPAL The International Sediment Exchange for Tests on Organic Contaminants (SETOC)	osady	Metale ciężkie po trawieniu wodą królewską metoda FAAS i ICP-OES	cztery razy w roku - od 1995 r. (16) próbek	Wageningen University, Department Environmental Sciences, Sub-Department Soil Quality, Holandia
WEPAL The International Plant-Analytical Exchange Programme (IPE)	rośliny	Metale ciężkie metoda ICP-OES oraz metoda ICP-MS	cztery razy w roku - od 1995 r. (24) próbki	Wageningen University, Department Environmental Sciences, Sub-Department Soil Quality, Holandia

Nazwa porównania	Matryca	Oznaczenia i metody	Częstotliwość	Organizator
GeoPT – An International Proficiency Test for Analytical Geochemistry Laboratories	skały	Skład główny i śladowy metoda XRF , ziemie rzadkie metoda ICP-OES i metoda ICP-MS , LOI metoda wagowa oraz FeO metoda SPF	dwa razy w roku – od 1999 r. (2) próbki	Department of Earth Sciences, The Open University, Wielka Brytania
WMO Acid Rain Intercomparison	wody deszczowe	Ślady metodą ICP-OES , aniony metoda HPLC oraz fizyko-chemia	Raz w roku od 1996 r. (3) próbki	WMO Quality Assurance/Science

RAZEM W ROKU W RAMACH STAŁYCH BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH WYKONUJE SIĘ:

- Badania związków organicznych: 13 próbek wód i ścieków oraz 33 próbki gleb i osadów**
- Badanie metali, anionów i parametrów fizyko-chemicznych: 15 próbek wód i ścieków, 32 próbki gleb i osadów, 24 próbki roślin oraz 2 próbki skał**

Zestawienie niektórych porównań międzylaboratoryjnych organizowanych w Europie i Polsce

AQUACHECK

Proficiency Testing Services for Analytical Laboratories

Organizator: dr Ian Taylor, Wrc, Henley Rd, Medmenham, Marlow, Bucks. SL7 2HD, U.K.

Tel.: 01491 - 571531

Fax: 01491 - 571248

E-Mail: aquacheck@wrcplc.co.uk

Rodzaje próbek: czysta woda, ścieki, solanki, gleby, szlamy, osady morskie

Oznaczenia: metale, aniony, związki organiczne (pestycydy, fenole, WWA, PCBs, BTEX)

CALITAX – LABAQUA www.calitax.com

Interlaboratory Tests Program

Organizator: Fundacio Calitax Per Al Foment I Control de la Qualitat, Tuset, 10-08006 Barcelona

Tel.: (93) 217 27 03 / INTL. 34-3 217 27 03

Fax: (93) 218 51 95 / INTL. 34-3 218 51 95

Rodzaj próbek: woda do picia, ścieki, szlam, próbki mikrobiologiczne

Oznaczenia: metale, aniony, parametry fizyko-chemiczne, miano coli

QUASIMEME

Organizator: The Scottish Office Marine Laboratory, P.O. Box 101, Victoria Road, Aberdeen, AB11 9DB, U.K.

Tel.: +44 1224 876544

Fax: +44 1224 295511

E-mail: QUASIMEME@marlab.ac.uk

Rodzaj próbek: osady morskie, wody, materiał biologiczny (ryby)

Oznaczenia: metale, związki organiczne (PCBs, WWA, pestycydy, związki lotne)

WEPAL

Organizator: Departament of Soil Science and Plant Nutrition of the Wageningen University

C/O Dr V. Houba PO BOX 8005 6700 EC WAGENINGEN, The Netherlands

Tel.: +31 317 48 23 44

Fax: +31 317 48 37 66

E-mail: WEPAL@MAIL.BenP.WAU.NL

Rodzaj próbek: rośliny (**IPE**), gleby (**ISE**), osady (**SETOC**), komposty i szlamy (**MARSEP**)

Oznaczenia: metale, związki organiczne - SETOC (PCBs, WWA, pestycydy)

Organizator: Państwowy Zakład Higieny, 00-791 Warszawa, ul. Chocimska 24,
Zakład Toksykologii Środowiskowej

Tel.: 49-33-32

Rodzaj próbek: żywność, woda

Oznaczenia: metale, aniony, pestycydy

Organizator: Instytut Medycyny Pracy, Łódź

Rodzaj próbek: powietrze atmosferyczne

Oznaczenia: metale, pyły, NO₂, SO₂

Organizator: Politechnika Krakowska, Instytut Chemii i Technologii
Nieorganicznej,

31-155 Kraków, ul. Warszawska 24,

Tel.: (012) 633-03-00 w. 27-62, 27-49

Fax: (012) 633-33-74

e-mail: awojtow@chemia.pk.edu.pl

Rodzaj próbek: wody, ścieki

Oznaczenia: metale, aniony, składniki fizyko-chemiczne

Organizator: Stowarzyszenie RefMat Warszawa www.refmat.org.pl

Rodzaj próbek: metale w wodach naturalnych, pH w wodach

FAPAS Wielka Brytania

www.fapas.com/leap - wody (metale, fizyko-chemia, organika);

www.fapas.com/fapas - żywność;

www.fepas.com/fepas - mikrobiologia

Państwowy Instytut Weterynarii Puławy badania biegłości dla laboratoriów inspekcji sanitarnej

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej Warszawa www.ichtj.waw.pl

- Metale w roślinach; porównania międzylaboratoryjne atestacyjne, produkcja materiałów odniesienia (marchew, pasternak, zioła, tytoń, grzyby suszone)

Politechnika Gdańska, Wydział Chemii badania biegłości, organika

NARL Australia www.measurement.gov.au badania biegłości, organika

NMI Holandia www.NMiQA.com badania biegłości

LGC Promochem Wielka Brytania www.lgcstandards.com
Porównania: QWAS (wody), BAPS (piwo), CONTEST (gleby), DAPS (alkohol),
TOYTEST (zabawki), SODAS (napoje), produkcja materiałów odniesienia

COMAR www.comar.bam.de baza ponad 11 000 materiałów odniesienia z 25
państw i od 250 wytwórców

EPTIS www.eptis.bam.de baza porównań międzylaboratoryjnych

VIRM Virtual Institute for Reference Materials www.VIRM.net baza materiałów
odniesienia

2001

 WILEY-VCH

Reference Materials for Chemical Analysis

Certification, Availability and Proper Usage

Edited by

Markus Stoeppler, Wayne R. Wolf, Peter J. Jenks

