



Univerzita Palackého
v Olomouci

Důležitost návaznosti NASA Mars Climate Orbiter

LGC
Setting standards
in analytical science

- **Mise**
 - doletět a zůstat na oběžné dráze Marsu
 - provádět pozorování během jednoho "marťanského" roku (asi 2 pozemské roky)
 - poskytnout informace o cyklech vody, oxidu uhličitého a prachu na Marsu
- Odstartovala v prosinci 1998 - k Marsu přilétla v září 1999
- 23. září 1999 vyhořely motory
- Sonda odletěla za Mars, ztráta kontaktu
- **Co bylo špatně?**



Univerzita Palackého
v Olomouci

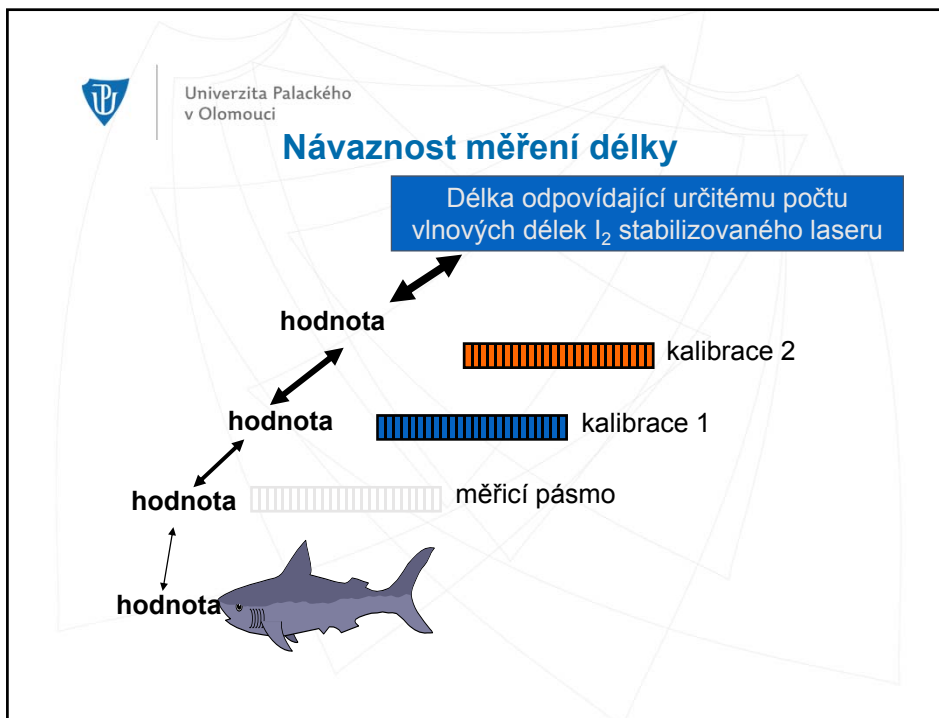
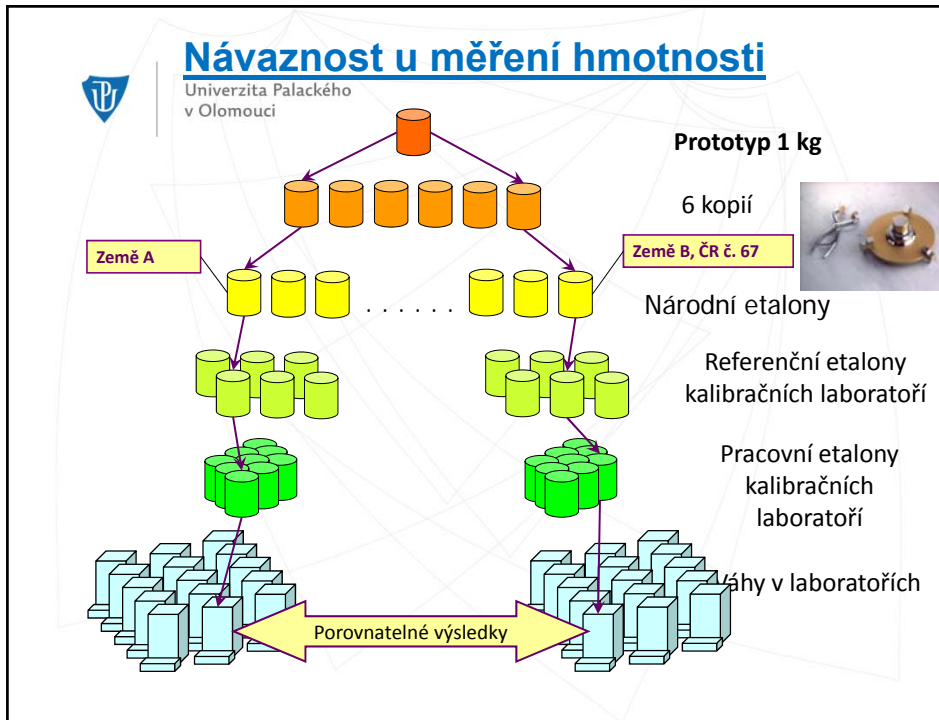
Metrologická návaznost

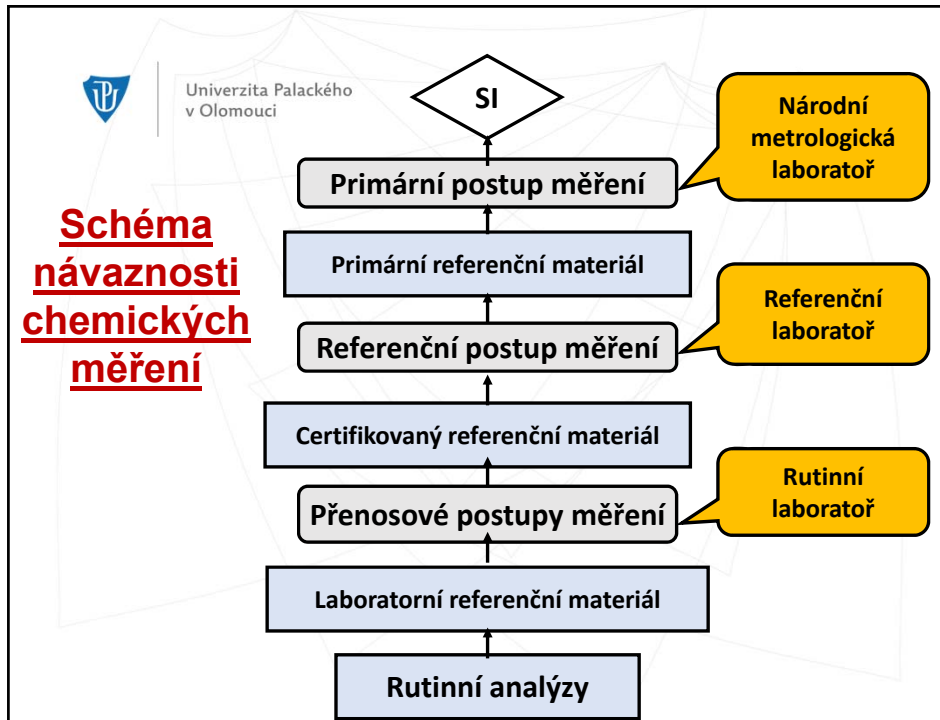
vlastnost výsledku měření, pomocí níž může být výsledek vztažen ke stanovené **referenci** přes dokumentovaný nepřerušovaný řetězec kalibrací, z nichž každá se podílí svým příspěvkem na stanovené nejistotě měření


- × Reference:
 - + měřicí jednotka (SI), např. kg, mol, ...
 - + postup měření
 - + standard (etalon) – CRM, čistá látka
- × (Metrologickou) návazností není:
 - + návaznost dokumentu v dokumentaci
 - + návaznost vzorku v laboratoři
 - + návaznost přístroje
- × Návaznost je vlastnost výsledku!



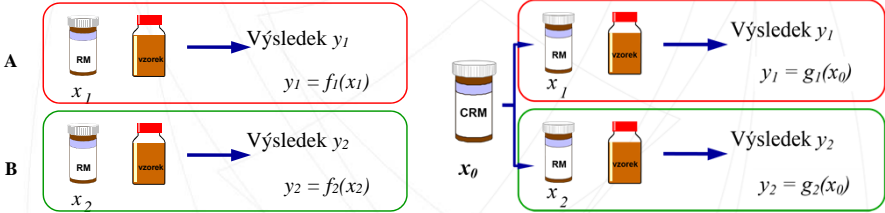
4






 Univerzita Palackého
v Olomouci

Princip návaznosti




A x_1 → Výsledek y_1
 $y_1 = f_1(x_1)$

B x_2 → Výsledek y_2
 $y_2 = f_2(x_2)$

x_0 → Výsledek y_1
 $y_1 = g_1(x_0)$

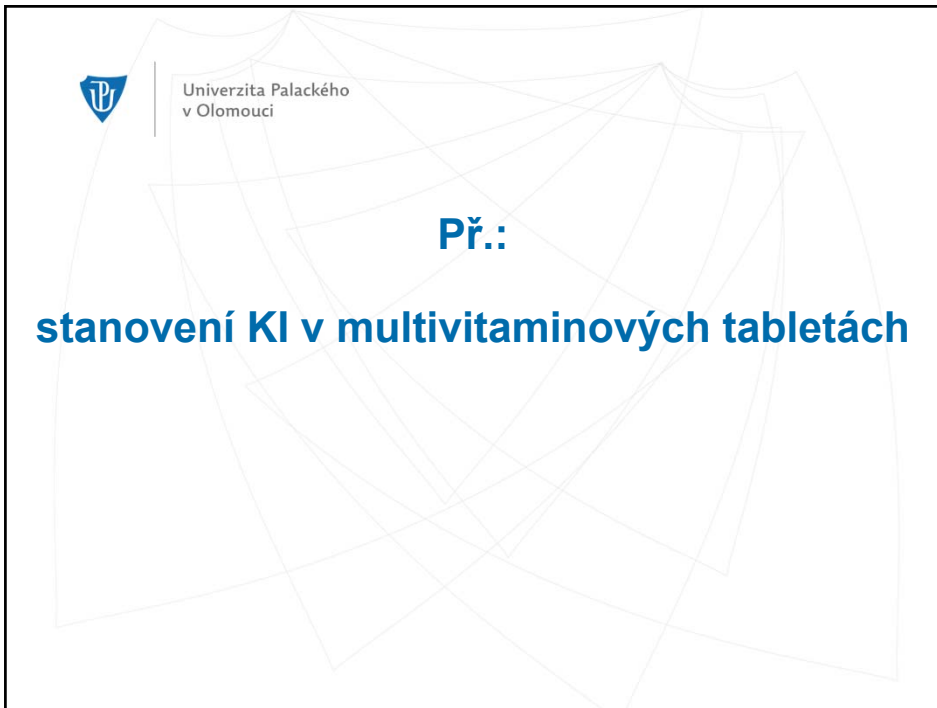
x_0 → Výsledek y_2
 $y_2 = g_2(x_0)$


- Laboratoře měří neznámé vzorky a ke kalibraci $y_i = f(x_i)$ používají RM.
- Pokud jsou RM v obou laboratořích kalibrovány na CRM, můžeme smysluplně porovnávat výsledky laboratoří y_1 a y_2 .


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Důležitost metrologické návaznosti

- Návaznost je klíčový prvek moderních systémů zabezpečení kvality, není to „nadstandard“.
- Návazné jsou pouze výsledky, které jsou „ukotveny“ ke společnému základu (např. SI)!
- Návaznost zabezpečí porovnatelnost výsledků:
 - mezi laboratořemi,
 - mezi zeměmi,
 - mezi dnešním a zítřejším měřením,...
- Nejde se o zbytečný požadavek ISO/IEC 17025. Je požadováno, aby laboratoř stanovovala a udržovala metrologickou návaznost svých výsledků pomocí dokumentovaného řetězce kalibrací.



 Univerzita Palackého
v Olomouci

Př.:

stanovení KI v multivitaminových tabletách





Univerzita Palackého
v Olomouci

Referenční materiály (RM)



Univerzita Palackého
v Olomouci

RM – úvod

- Zvláštnosti chemické analýzy se projevují i v postavení referenčních materiálů (RM) chemického složení.
- Složitý vztah mezi obsahem stanovované složky (analytu) a měřeným analytickým signálem, jeho výrazné ovlivňování maticí vzorku i značný počet různých analytů jsou důvodem, proč jsou RM v chemické analýze nepostradatelné.
- V oblasti referenčních materiálů nástrojem „určujícím pravidla“, nejsou technické normy, ale tzv. Pokyny ISO (ISO Guide):
 - Pokyny řady 30+ (Pokyn ISO 30 – terminologie, ISO 31 – certifikát, ISO 33 – správné používání, ISO 35 – homogenita a stabilita)
 - Pokyn ISO 80 – materiály pro řízení kvality
 - Právní problémy s aplikací Pokynu ISO 34 při akreditacích vedly k jeho transformaci na normu ISO 17034, podle níž jsou nyní prováděny akreditace výrobců referenčních materiálů.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Typy RM chemického složení

- **Čisté látky** (s certifikovaným obsahem hlavní složky, případně nečistot).
 - Př. Cu o vysoké čistotě pro Cu/Zn kalibraci na OES.
- **Standardní roztoky a směsi plynů** (připravené gravimetricky).
 - Př. roztok olovnaté soli s certifikovanou hodnotou koncentrace Pb.
- **Matricový RM** – připravené z reálných přírodních nebo technických materiálů tak, aby co nejvíce odpovídaly složení vzorků.
 - Př. cholesterol v krevním séru.
- **Fyzikálně-chemické standardy**.
 - Př. benzoová kyselina s daným bodem tání.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Termíny: RM a CRM (Pokyn ISO 30)

– 2 metrologické třídy RM:

- **Referenční materiál (RM):** materiál dostatečně **homogenní** a **stabilní** vzhledem k jedné či více specifikovaným vlastnostem, u kterého se stanovilo, že se hodí pro jeho zamýšlené použití v měřicím procesu
- **Certifikovaný referenční materiál (CRM):** referenční materiál charakterizovaný metrologicky platným postupem pro jednu či více specifikovaných vlastností, doprovázený certifikátem referenčního materiálu, který poskytuje **hodnotu specifikované vlastnosti**, její **přidruženou nejistotu** a **prohlášení o metrologické návaznosti**

- **Matricový RM:** referenční materiál, který odpovídá reálnému vzorku



Univerzita Palackého
v Olomouci

Termíny: QCM a kalibrátor

- **Materiál pro řízení kvality** (quality control material – QCM, in-house RM, pracovní standard aj.) je dostatečně homogenní materiál, který se používá při řízení kvality – zjišťování a kontrole stavu statistické regulace analytického systému kontrolními vzorky.
- **Kalibrátor** je referenční materiál použitý pro kalibraci zařízení nebo měřicího postupu.
 - Termín *kalibrátor* je často používaný v oblasti laboratorní medicíny je shodný s termínem *kalibrační standard*.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Certifikát RM/CRM

– Musí udávat:

- technický popis RM a jeho analytické a metrologické určení,
- certifikované hodnoty jednoznačně definovaných složek, jejich nejistoty,
- homogenitu a stabilitu, dobu platnosti RM,
- minimální množství (odběr) vzorku, pro něž údaje certifikátu platí,
- způsob zajištění metrologické návaznosti uváděných hodnot,
- způsob a vstupy certifikace; metody, metodiku určení certifikovaných hodnot, použitou statistiku,
- zdroje, metodiku odhadu a statistické vyjádření nejistoty,
- návody k použití, pokyny pro skladování a operativní uchovávání apod.,
- necertifikované, indikativní hodnoty a další doplňující informace, pokud jsou pro použití relevantní,
- biologická a hygienická rizika ev. zdravotní nezávadnost.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Certifikát – čistá látka

Certificate of measurement

***p,p'*-DDE**
1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl)ethylene
Certified Reference Material LGC1110

Certified values

	Certified value (mass %)	Uncertainty ¹ (mass %)	Weight ² (g)
Purity	99.6	0.4	0.002

Notes:

1. The uncertainty quoted is the half-width of the expanded uncertainty interval, calculated using a coverage factor of 2, which gives a level of confidence of approximately 95 %
2. Weight taken for the homogeneity assessment.





Univerzita Palackého
v Olomouci

Certifikát – standardní roztok

ANALYTIKA[®], spol. s r.o.
Olešnická 102/II, CZ 782 01 Praha 9 - Vysočany, Tel/Fax: +420 286 589 616, info@analytika.net, www.analytika.net

ISO 17034
18001:2016
ISO 9001

CERTIFIKÁT CRM
Vodný kalibrační roztok ASTASOL[®]
Tento Certifikát je formálně v souladu s TNI Příkazy 31

Kategorie: Certifikovaný referenční materiál
Analýza: Fluoridové anionty (F⁻)
Kód výrobce: AN 973 (RM)
Výběh primární látky a její čistota: NaF, 99,999%
Matrice: Ultračistá deionizovaná voda fluoridová plus nedeionizovaný filtr s velikostí pórů 0,22 µm (nastříhává 218 MΩ.cm)
Barvení a její rozdílná rozpustnost (k = 2): 1,0012 ± 0,0009 g/l (pH 20 °C)
Certifikovaná hodnota koncentrace a její rozdílná rozpustnost (k = 2) při 20 °C:
1 000 ± 2 mg/l
999 ± 3 mg/kg*
*Hodnota koncentrace v mg/kg je vypočtená pomocí hustoty

Specifikace:
Číslo balení: 9004
Datum výroby: 22.03.2019
Doba použitelnosti: 5 let od data výroby
Datum prvního otevíření lahvičky: ...
Datum expirace: ... (12 měsíců od prvního otevíření lahvičky v rámci doby použitelnosti, uveďte také na etiketě lahvičky).
Použití:
Pro kalibraci a validaci analytických metod analytických vodní roztok jako jsou atomové spektrometrie (AAS, AFS, ICP-OES, ICP-MS), molekulové absorpční spektrometrie a některé elektroanalytické metody.

Verze 01 Stránka 2 z 2

Certifikace a návaznosti:
Tento CRM je certifikován na základě gravimetrické přípravy. Tato příprava rovněž zajišťuje příslušnou návaznost na SI jednotku – kg. Certifikovaná hodnota, její čistota a návaznost byly dále ověřeny komparací s referenčním roztokem SRM NIST CRM.
Ověření stopových nečistot na vyžádání roztoků (v mg/l):
Stanovení nečistot bylo provedeno pomocí IC chromatografie a spektrometrie a je vhodné pouze pro informaci uživatelů. Přítomnost pozitívně hodnoty nečistoty naznačuje její přítomnost na kalibraci.

Prvky (kód)	Fluoridy	Jodidy	Chloridy	Draselné	Amoniak	Sulfáty	Uhlíkaté	Slaniny
1	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02

*v % je od celkové hmotnosti

Homogenita a stabilita:
Kalibrační roztok je homogenní a jeho stabilita je garantována po celou dobu jeho použitelnosti, pokud je uchováván za dle uvedených podmínek.
Skladování a návod k použití:
Tento CRM musí být skladován a uchováván v originálním obalu při teplotách 5 – 30 °C. Výrobce nezaručuje stabilitu a návaznost po dobu použitelnosti a expirace pouze za předpokladu, že je v materiálu odůvodněně manipulováno. Lahvička a roztok musí být po každém použití po uzavření znovu pečlivě uzavřeny a uzavřít těsně uzavřením. Je nutné rovněž dát pozor, aby byla lahvička v rozloženém stavu a datum expirace, které závisí na datu prvního otevíření lahvičky. Průnik plynné fáze skrz těsnění HDPE obalu není pozorován. Dle zkušeností je vhodné v případě uzavření obalu zamezovat každému otevření roztoku, například na lahvičce roztoku. Roztok nepřipravte a lahvičky a nádobu kapalinu nemějte opět do originálního balení (lahvičky).
Upravení:
Podrobnější informace a výrobu, certifikaci, homogenitu a stabilitu, použití a návaznosti tohoto CRM najdete v návodu k přípravě tohoto certifikátu, který je jeho nedílnou součástí.
Výrobce:
ANALYTIKA[®], spol. s r.o.
Olešnická 102/II, Praha 9 - Vysočany
190 00 Praha 9 - Vysočany
www.analytika.net
info@analytika.net
Tel/Fax: +420 286 589 616
Verze 01 Stránka 2 z 2



Univerzita Palackého
v Olomouci

Certifikát – standardní roztok

HOMOGENITA A STABILITA:
Vzhledem k tomu, že (CRM je roztok, předpokládá se, že je z fyzikálního (termodynamického) hlediska homogenní. Tento fakt je podpořen dlouhodobou zkušeností výrobce a dalších renomovaných výrobců podobných materiálů. Systematické a plošné testy homogenity se tudíž nevyžadují. V souladu s doporučením ČSN EN ISO 17034 se provádí na vybraných analytických testování homogenity obvyklým způsobem (viz ISO Guide 35) a vyhodnocuje se pomocí jednofaktorové analýzy rozptylu (ANOVA). Předpokládá se, že z něj odvozená doba použitelnosti (doba životnosti) a expirace (doba platnosti) [6] určeného typu a lažky (CRM vychází z dlouholeté zkušenosti a přípravou obchodních RM a testů možných příčin nestability, jako jsou např. odpařování média z lahvičky (vážením), adsorpce certifikované složky na stěnách obalu (desorpce analytu ze stěn kyselinami a jeho následným stanovením v roztoku), vyvolávání pevné fáze (vizuální kontrolou roztoku resp. analýzou pevné fáze zachycené na filtra) atp. Vůle toho se stabilita kontroluje nejméně dvakrát po dobu použitelnosti roztoku. Ke kontrole slouží stovádění a nové přípravou lažky (CRM jiného původu. K této kontrole se používají jak klasické primární analytické metody (gravimetrie, volumetrie), tak některé instrumentální metody (ICP-OES, AAS) provádějí v režimu o nejvyšší preciznosti (použití vnitřního standardu, „bracketing“ technika). U vybraných analýz se provádí zrychlený isochronní test stability (obvykle v rozmezí teplot -20 °C až +40 °C). Na základě jeho výsledků se event. upravují instrukce pro dopravu příslušných roztoků k zákazníkovi. Zjištění změny složení (CRM na úrovni blízké nejistotě jeho certifikované hodnoty jsou důvodem k okamžitému ukončení jeho použitelnosti.

CERTIFIKACE, CERTIFIKOVANÉ A PŘÍDĚLENÉ HODNOTY KONCENTRACÍ A JEJICH NEJISTOTY:
Hodnoty koncentrací CRM/CRM jsou certifikovány/přiděleny na základě gravimetrického postupu přípravy podle ISO Guide 35 [7] – Vážení a měření objemu. Vychází z obsahu certifikované složky deklarované dodatekem primární látky, experimentálně ověřené výrobcem CRM. Certifikovaní/přidělená hodnota je vyjádřena v mg/l nebo g/l (m/v) a v mg/kg nebo g/kg (m/m) a platí pro teplotu 20,0 ± 0,1 °C. Nejistota certifikovaní/přidělené hodnoty je stanovena v souladu s metodami ISO a EURACHEM [8,9]. Její hodnota je pro certifikované hodnoty obvykle 0,2% (rel.) a pro přidělené hodnoty 0,5% (rel.). Vychází z dílčích standardních nejistot jednotlivých kroků

NÁVAZNOST A ZABEZPEČENÍ JAKOSTI:
Návaznost na jednotku SI pro hmotnost (1 kg) je zajištěna použitím primární látky s ověřeným obsahem deklarované hlavní složky a gravimetrickým způsobem přípravy CRM/CRM. Tato návaznost je pro každou vyrobenou lažku dále potvrzena údají získanými stanovením certifikovaného analytu primárními a instrumentálními analytickými metodami validovanými mezinárodně uznávanými CRM (SRM NIST, Trace CERT atd.).
Způsob ověření certifikované hodnoty koncentrace, její nejistoty a návaznosti pro konkrétní RM je uveden v Certifikátu CRM.
Způsob ověření přidělené hodnoty koncentrace, její nejistoty a návaznosti pro konkrétní RM je uveden v identifikačním listu RM.
Výrobce referenčních materiálů pracuje v certifikovaném systému řízení kvality managementu dle ČSN EN ISO 9001 [11] doplněným akreditovaným systémem výroby dle ČSN EN ISO 17034 [3].
Kontrolní laboratoř výrobce je akreditována podle normy ČSN EN ISO/IEC 17025 [12].

SKLADOVÁNÍ A NÁVOD K POUŽITÍ:
Tyto (CRM musí být uchovávány a skladovány v originálních obalech (ve svlépné poloze) při teplotách v rozmezí 5 – 30 °C. Je třeba je chránit před intenzivními zdroji záření (včetně UV-lamp a slunečního záření) a dalšími vnějšími vlivy. Výrobce zaručuje uvedenou dobu použitelnosti a expirace pouze za předpokladu, že je s roztokem správně manipulováno, obal je po použití vždy rychle a pevně znovu uzavřen (uzavřít okem parafilmem) a materiál je uchováván za předepsaných laboratorních podmínek. Roztok nikdy nepřipravte z lahvičky a odliště kapalinu nevracujte zpět do originálního balení (lahvičky). Je třeba důsledně rozlišovat mezi dobou použitelnosti primálního (CRM) (obvykle 5 let od data výroby) a expirací lhůtu (maximálně 24 měsíců od prvního otevření lahve). Obě hodnoty jsou uvedeny v Certifikátu CRM/Identifikačním listu RM. Do Certifikátu/Identifikačního listu a na etiketě (CRM je nutno zaznamenat datum, kdy byla lahve v (CRM poprvé otevřena a datum expirace, které závisí na délce expirace lhůty od prvního otevření lahvičky a to v rámci použitelnosti roztoku. Průnik plynné fáze skrz těsnění tvrdého HDPE obalu není pozorován. Dle zkušeností výrobce k línku plynné fáze dochází okolo uzavřené lahve, který není plynoutelný a proto je nutno uzavřít a hrdlo lahve důsledně chránit výškovou parafilmou (po každém otevření lahve).



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1577c

Bovine Liver

Certifikát matricový CRM


Standard Reference Material (SRM) 1577c consists of liver tissue derived from healthy steers. The material was collected and prepared under strict protocols designed to preserve the original composition, and to minimize contamination. SRM 1577c is primarily intended for use in evaluating the accuracy of analytical methods for selected elements and 25-hydroxyvitamin D₃ in animal tissues and other biological materials. A unit of the SRM consists of one bottle containing 20 g of freeze-dried liver powder.

Certified Mass Fraction Values: Certified mass fraction values for elements are provided in Table 1. A certified mass fraction value for 25-hydroxyvitamin D₃ is provided in Table 2. The certified values for elements are based on results from either a primary analytical technique carried out at NIST, or the combined results from two or more chemically independent analytical techniques obtained at NIST and collaborating expert laboratories [1]. The certified value for 25-hydroxyvitamin D₃ is based on the combined results from NIST and collaborating expert laboratories. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or taken into account [1].

Reference Values: Reference mass fraction values for additional elements are provided in Table 3. Reference values are non-certified values that are the best estimates of the true values. However, the values do not meet the NIST criteria for certification and are provided with associated uncertainties that may reflect only measurement precision, may not include all sources of uncertainty, or may reflect a lack of sufficient statistical agreement among multiple analytical methods [1].

Information Values: Information mass fraction values for additional elements are provided in Table 4. An information value is considered to be a value that will be of interest and use to the SRM user, but for which insufficient information is available to assess adequately the uncertainty associated with the value, or is a value derived from a limited number of analyses [1]. Information values cannot be used to establish metrological traceability.

Expiration of Certification: The certification of SRM 1577c is valid, within the measurement uncertainty specified, until 01 October 2028, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate (see "Instructions for Handling, Storage, and Use"). The certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.



Certified Values for Elements: Certified values were derived from the NIST analytical results and the results provided by collaborating laboratories. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty, with coverage factor 2 (approximately 95 % confidence). The reporting follows the JCGM Guide [4-6]. The measurands are the total mass fraction of the elements listed in Table 1. The certified values are metrologically traceable to the SI-derived unit for mass fraction (expressed as percent, micrograms per kilogram, or milligrams per kilogram).

For each element, there is a NIST result with an uncertainty that is complete in terms of coverage of recognized sources of uncertainties. Except for the elements measured by a single NIST primary method, these results are combined with results with similarly complete uncertainties from collaborating laboratories, and in certain cases several results without complete uncertainties. The uncertainties of these results were augmented for probable bias on the basis of the differences among the results obtained by different methods [4].

Table 1. Certified Mass Fraction Values for Elements (Dry-Mass Basis) in SRM 1577c

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (%)
Potassium (K) ^(A,a,d,f)	1.023 ± 0.064	Sulfur (S) ^(a,d,d,f)	0.749 ± 0.034
Sodium (Na) ^(A,a,d)	0.2033 ± 0.0064		
	Mass Fraction (mg/kg)		Mass Fraction (µg/kg)
Calcium (Ca) ^(A,a,d,d)	131 ± 10	Arsenic (As) ^(c)	19.6 ± 1.4
Cobalt (Co) ^(A,a,b)	0.300 ± 0.018	Cadmium (Cd) ^(c,e)	97.0 ⁰ ± 1.4
Copper (Cu) ^(A,a,c,d,d)	275.2 ± 4.6	Chromium (Cr) ^(A)	53 ± 14
Iron (Fe) ^(A,a,d)	197.94 ± 0.65	Lead (Pb) ^(f)	62.8 ± 1.0
Magnesium (Mg) ^(A,a,d,d)	620 ± 42	Nickel (Ni) ^(B,b,c)	44.5 ± 9.2
Manganese (Mn) ^(A,a,b,d,d)	10.46 ± 0.47	Silver (Ag) ^(A,B,b,c)	5.9 ± 1.6
Molybdenum (Mo) ^(A,a,b,c,d,d)	3.30 ± 0.13	Strontium (Sr) ^(B,b,d)	95.3 ± 4.2
Selenium (Se) ^(A,e)	2.031 ± 0.045	Vanadium (V) ^(c,d,g)	8.17 ± 0.66
Zinc (Zn) ^(A,a,d,e,h)	181.1 ± 1.0		

NOTE: Analytical techniques used for assignment of certified values; capital letters indicate that the method was used by NIST.

(A) INAA
 (B) ICP-MS
 (C) RNAA
 (D) ICP-OES
 (E) ID ICP-MS
 (F) PGAA
 (G) Pre-concentration pre-separation PNAAs
 (H) SS-GFAAS
 (I) Alternate statistical method [7].

Certifikát matricový CRM

Table 3. Reference Mass Fraction Values for Elements (Dry-Mass Basis) in SRM 1577c

Element	Mass Fraction (%)	Element	Mass Fraction (μg/kg)
Chlorine (Cl) ^(A)	0.287 ± 0.013	Antimony (Sb) ^(A,B)	3.13 ± 0.31
Hydrogen (H) ^(D)	7.35 ± 0.24	Cesium (Cs) ^(A)	21.7 ± 1.4
Nitrogen (N) ^(D)	10.30 ± 0.34	Mercury (Hg) ^(B)	5.36 ± 0.17
Phosphorus (P) ^(C)	1.175 ± 0.027		
	Mass Fraction (mg/kg)		
Rubidium (Rb) ^(A)	35.3 ± 1.1		

NOTE: Analytical techniques used for assignment of reference values, capital letters indicate that the method was used by NIST.

(A) INAA
(B) RNAA
(C) ICP-OES
(D) FGAA
(E) ID-CV ICP-MS

Information Values: Information values are given to assist users in the assays. Information values may be of interest in method development and other investigations. These information values do not allow complete assessment of all sources of uncertainty. The mass fractions of the elements listed in Table 4 as determined by the method indicated.

Table 4. Information Mass Fraction Values for Elements (Dry-Mass)

Element	Mass Fraction
Lithium (Li) ^(A)	12 μg/kg
Silicon (Si) ^(A)	6 mg/kg

^(A) ICP-OES by a laboratory collaborating with NIST

NOTICE TO USERS: SRM 1577c IS INTENDED FOR RESEARCH USE, NOT FOR HUMAN CONSUMPTION.

INSTRUCTIONS FOR HANDLING, STORAGE, AND USE

Handling: This material was derived from healthy steers. These animals were inspected by a Veterinary Medical Officer and did not show signs of infectious, contagious, and/or communicable disease. Normal caution and care should be exercised during handling and use of the material. Users should be aware of sources of contamination. To avoid contamination a Class 100 clean-air environment is recommended.

Storage: The material should be stored in its original container at room temperature (10 °C to 30 °C). SRM 1577c should not be exposed to intense sources of radiation, including ultraviolet light from lamps or sunlight.

Use: Prior to removal of test portions for analysis, the contents of the bottle should be mixed. For elemental analysis, the recommended minimum sample size is 100 mg; see "Homogeneity Assessment" below. For determination of 25-hydroxyvitamin D₃, the recommended minimum sample size is 2 g. The mass fractions of elements in SRM 1577c are reported on a dry-mass basis. Desiccator drying over CaSO₄ (e.g., Drierite) to stable mass (approximately 10 days) is recommended prior to elemental analysis.

PREPARATION AND ANALYSIS⁽¹⁾

Sample Collection and Preparation: The liver tissue was collected and processed under observation of principles for "true and representative" sampling as documented in the protocols for human and marine mammal tissues of the National Biomonitoring Specimen Bank [3]. The liver tissue was harvested from 31 steers that were slaughtered at Texas A&M University College of Veterinary Medicine. The supplier of this material has reported that this material was produced under sanitary conditions and was derived from clinically healthy animals. The animals were slaughtered for the purpose of teaching bovine anatomy and how to butcher. The meat from these animals was prepared for retail under the supervision of a State of Texas meat inspector to ascertain the health of the animals. The livers were excised whole, placed on a clean Teflon sheet, and inspected. Each liver was rinsed with HPLC-grade water to remove excess blood, bile, and any other extraneous material. The outer membrane and major blood vessels were removed with titanium blade knives, and the tissue was cut into portions of approximately 10 cm². 120 kg of fresh tissue was obtained from this process, frozen in clean Teflon bags, and then shipped to NIST. The tissue was thawed and homogenized at NIST with a food processor equipped with titanium blades. The resulting paste was poured into glass trays, frozen, and lyophilized. The dry material was blended again in the food processor before being jet-milled. The resulting fine powder was radiation sterilized and bottled.

Certifikát matricový CRM



Univerzita Palackého
v Olomouci

Použití RM

- RM se uplatňují v analytické laboratoři ve dvou hlavních směrech:
- **K hodnocení (stav analytického systému):**
 - testování vychýlení (bias),
 - validace metody (pravdivost, preciznost),
 - vyhodnocení nejistoty měření,
 - posouzení výkonu laboratoře (RM v PT).
- **Při přenosu hodnot (zajištění návaznosti výsledku):**
 - kalibrace – používání matricových RM,
 - zajištění metrologické návaznosti výsledku,
 - přidělení hodnot dalším materiálům.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Použití RM – hodnocení

- **Test vychýlení** – porovnání experimentálně stanovené hodnoty x_e s certifikovanou hodnotou x_c :

$$|x_e - x_c| \leq 2 \cdot \sqrt{u_e^2 + u_c^2}$$


- **Validace metody** – obvykle hodnocení pravdivosti (přítomnost vychýlení) ale i dalších validačních parametrů (např. preciznost).
⇒ přednáška o validaci postupů měření
- **Vyhodnocení nejistoty** – data z opakovaných analýz CRM se dají vhodně použít k výpočtu nejistot.
⇒ přednáška o nejistotě měření
- **Posouzení výkonu laboratoře** – pravidelné analýzy ke sledování výkonnosti a stability pracovních postupů.



Univerzita Palackého
v Olomouci


Použití RM – přenos hodnot

- **Kalibrace:** př. jednobodová, vícebodová.
 - Obvykle se používají RM typu čistých látek a standardních roztoků
 - Odstranění matických vlivů: použití maticových CRM ke kalibraci. Nejistota certifikovaných hodnot maticových CRM bývá vyšší než u CRM čistých látek.
 - Náklady na škálu maticových CRM ke kalibraci zvyšují cenu analýzy.
 - **Je-li RM použit ke kalibraci, pak nelze stejný materiál použít k validaci ani k verifikaci tohoto postupu měření.**
- **Zajištění návaznosti** v chemii: RM použitých ke kalibraci metody měření a definované primární metody měření.
 - Primární metody měření: *metody, jejichž pracovní postup může být úplně popsán a pochopen, pro něž může být udán kompletní výčet nejistot v jednotkách SI a jejichž výsledky jsou tudíž přijímány bez reference ke standardu měřené veličiny.*
 - Př. primárních metod: gravimetrie, volumetrie, coulometrie, izotopové zředování s hmotnostní spektrometrií.
- **Přidělení hodnot** – ředění nebo mísení CRM pro účely kalibrace. Hodnota vlastnosti (hodnoty vlastností) nově připraveného materiálu se odvíjejí od hodnoty (hodnot) CRM použitého při přípravě.


 Univerzita Palackého
v Olomouci

RM – další informace

- Výroba RM je finančně a časově náročná. Často trvá výroba CRM několik let.
- Kritéria výběru CRM:
 - charakter (shoda) matrice,
 - koncentrační úroveň certifikovaných hodnot,
 - velikost nejistoty certifikovaných hodnot (doporučení: nejistota u CRM \leq třetině nejistoty postupu měření)
- Uvádí-li certifikát nejmenší doporučenou navážku, pak je nutno navažovat množství rovno nebo větší než je doporučená hmotnost v certifikátu.
- Dostupnost RM/CRM:
 - databáze COMAR (www.comar.bam.de),
 - výrobci (např. NIST, LGC, BAM, SMÚ, Analytika s.r.o.).


analytika®
www.analytika.net


 Univerzita Palackého
v Olomouci



NÁRODNÍ AKREDITAČNÍ ORGÁN
 Signatář EA, MLA
 Český institut pro akreditaci, o.p.s.
 Orlanská 54/3, 130 00 Praha 3

vydává

v souladu s § 16 zákona č. 22/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobky, ve znění pozdějších předpisů

OSVĚDČENÍ O AKREDITACI

č. 387/2019

ANALYTIKA, spol. s r. o.
 se sídlem Khoodlova 1297/47, 193 00 Praha 9, Horní Počernice, IČ 14891883

pro výrobu referenčních materiálů č. 7501
Odtělení referenčních materiálů

Rozsah udělené akreditace:

Výroba referenčních materiálů včetně certifikovaných vodné kalibrační roztoky jednoprvkové a víceprvkové, kalibrační roztoky pro měření pH a elektrické vodivosti, matricové referenční materiály (zemědělské půdy, zeminy, kalý, sedimenty, rostlinný materiál) vymezené přílohou tohoto osvědčení.

Toto osvědčení je dokladem o udělení akreditace na základě posouzení splnění akreditačních požadavků podle

ČSN EN ISO 17034:2017

Následující posouzení shody je při své činnosti správně odlišeno od toho osvědčení o rozsahu udělení akreditace pro další její plnění, pokud nelze akreditaci považovat, a je pevně vázáno akreditačními požadavky v souladu s příslušnými předpisy vztahujícími se k činnosti akreditačního subjektu posouzení shody.

Toto osvědčení o akreditaci nahrajuje v platnosti rozsah osvědčení č. 147/2018 ze dne 19. 3. 2018, popřípadě správní akty na ně navazující.

Udělení akreditace je platné do **16. 3. 2023**

V Praze dne 29. 7. 2019



Ing. Jiří Růžička, MBA, Ph.D.
 ředitel
 Českého institutu pro akreditaci, o.p.s.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Databáze COMAR

COMAR

Data of CRM

Product: BSM-Doson L1

Contact: Angelika Seitnik
 Address 1: Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
 Address 2: Richard-Wilmsstr. 11
 Address 3: D-12489 Berlin
 Phone: +49 (0)30 8104 2001
 Fax: +49 (0)30 8104 1117
 Email: talita.com@bun.de
 WWW: http://www.bun.de/
 GM Statement:
 Additional Information: [p180.pdf](#)

Product: ERM-ED375
 Status: complete

Description:
 old name: BSM-375, Copper * Cu2039P3
 Application Description:
 It is intended for establishing and checking the calibration of optical emission and
 for the analysis of samples of similar materials.
 Packaging/Storage:
 Each cylinder is about 3 cm high and 4cm in diameter.

Fields of Application:
 List Subjects:
 Field of Application: 2nd Field of Application: 3rd Field of Application:
 Non Ferrous: Cu, Zn, Pb, Sn, Bi and Alloys

Material Form/Type:
 Form of Material:
 cylinders,multichrome,plates,discs
 Type of Material:
 Matrix 1:
 Matrix 2:

Elements/Molecules

Element	Relation	Content	Unit	Status	Equipment	Level
Cu	=	88.32	%	certified	total content	-
Zn	=	38.02	%	certified	total content	-
Pb	=	2.90	%	certified	total content	-
Fe	=	0.207	%	certified	total content	-
Ni	=	0.1063	%	certified	total content	-
Sn	=	0.2090	%	certified	total content	-
Ag	=	166	µg/g	certified	total content	-
Al	=	270	µg/g	certified	total content	-
As	=	231	µg/g	certified	total content	-
Bi	=	88.6	µg/g	certified	total content	-
Co	=	66.9	µg/g	certified	total content	-
Cr	=	196.4	µg/g	certified	total content	-
Mn	=	222	µg/g	certified	total content	-
Sb	=	122	µg/g	certified	total content	-
Si	=	211	µg/g	certified	total content	-
Ta	=	63.8	µg/g	certified	total content	-
P	=	6.6	µg/g	indicative	total content	-

Element-Molecule Groups

Data Files:
 Content (1999):
 Certificate:
 Report: [COMAR01.pdf](#)