

Metrologická návaznost analytických výsledků

Návaznost potřebujeme pro vzájemnou srovnatelnost výsledků.

Tento leták by měl na příkladu stanovení rtuti pomoci vysvětlit v analytických laboratořích, co to je návaznost, a jak laboratoř může návaznost svých výsledků prokazovat.



O návaznosti v 19. století

Jednou koupila mlékařka od místního kupce jeden kilogram mouky. Příští den se zastavila v obchodě znovu, aby prodala majiteli kilogram másla. On si však začal stěžovat, že 50 gramů do kilogramu schází.

— *To je ale divné,* řekla mlékařka, *abych správně navázila máslo, použila jsem ten kilogram mouky, který jste mi včera prodal!*

Návaznost v současnosti

Návaznost (anglicky traceability) je schopnost vysledovat např. předky osoby či původ výrobku. Původ slova traceability lze odvodit od latinského tractus = tažený, vedený nebo slovesa trahere = táhnout.

Návaznost může odkazovat na dokumentaci, např. postupu vzorkování, laboratoře, analytika, metody atd. Ale v případě normy ISO/IEC 17025 se setkáváme s návazností výsledků měření. To znamená, že výsledky měření musí být návazné k použitým metrologickým¹ referencím. Pro takovou specifickou aplikaci se používá slovní spojení **metrologická návaznost**. Současná definice metrologické **návaznosti** ve VIM² je následující:

*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.*²

¹Metrologie je věda o měření a jeho aplikaci

²International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM), ISO/IEC Guide 99, 2007, česká verze TNI 01 0115:2009

Stanovené reference

V ideálním případě by měly být **referencemi** hodnoty národních a mezinárodních standardů (etalonů), vyjádřené v jednotkách SI. Návaznost je realizována prostřednictvím řetězce **kalibrací**. U teploty a mnoho jiných fyzikálních veličin např. hmotnosti a času lze návaznost poměrně snadno zajistit.

V chemii jsou pak pracovními standardy látky s definovanou čistotou, roztoky čistých látek a maticové referenční materiály.



Analytik, který nemá zajištěnou návaznost svého výsledku vůči objemu, času, hmotnosti, kalibračnímu roztoku a teplotě.

Příklad návaznosti k SI - teplota

Teplota vzorku může být vysledována zpětně pomocí **řetězce kalibrací** až k referenci, kterou je SI hodnota teploty při 0 °C.



Příklad – rtuť v tuňákoví

Stanovení rtuti ve vzorku tuňáka (jako hmotnostní zlomek) poskytlo výsledek $4,03 \pm 0,11$ mg/kg. Výsledek se uvádí jako celková Hg v sušině (105 °C, 12 h, stanoveno pomocí jiného podílu vzorku) a nejistota měření se uvádí na 95% konfidenční úrovni ($k=2$).

V tomto případě byla rtuť stanovována na rtuťovém analyzátoru (AAS, technika studených par) po mikrovlnném rozkladu.

Vzorky jsou navažovány na vahách s kalibračním listem, který deklaruje vazbu udávané hmotnosti k jednotce SI kg.

Mineralizát je naředěn do odměrné baňky, u níž výrobce uvádí návaznost objemu baňky k národnímu etalonu (standardu).

Kalibrační křivka byla vytvořena za použití CRM (certifikovaného referenčního materiálu) - standardu rtuti s certifikátem udávajícím hodnotu veličiny $0,998 \pm 0,005$ mg/kg ($k=2$) s návazností k čisté rtuti.

Metoda byla validována za použití vhodného matricového CRM s celkovou koncentrací rtuti rovnou $1,97 \pm 0,04$ mg/kg ($k=2$). Taková validace je ověřením výkonnosti metody.



Analytik, který má zajištěnou návaznost svého výsledku vůči objemu, času, hmotnosti, kalibračnímu roztoku a teplotě.

Ilustrace Douglase Hasbuna

Návaznost uváděná laboratoři

Doklady, které potřebuje laboratoř pro prokázání návaznosti výsledku měření rtuti, jsou následující:

1. koncentrace roztoku Hg – certifikát roztoku CRM,
2. hmotnost vzorku – kalibrační list vah,
3. objem odměrné baňky – kalibrační list od výrobce,
4. teplota sušení – kalibrace sušárny,
5. podmínky rozkladu – kontrola podle specifikace,
6. doba sušení – běžné hodinky nebo stopky.

Položka 1 si vyžaduje zvláštní pozornost pro zajištění kvality a návaznosti kalibračního standardu.

Návaznost u položek 2, 3 a 6 se snadno dosáhne s postačující nejistotou za použití komerčního vybavení.

Položky 4 a 5 vyžadují od laboratoře dodatečnou pozornost.

Pro validaci metody je použití matricového CRM zásadní, ale není součástí návaznosti, protože CRM se nepoužívá pro kalibraci. Pokud by se takový CRM použil pro korekci výtěžnosti, mělo by to tvořit součást návaznosti. Nejistota spojená s tímto matricovým CRM bude však možná muset být součástí bilance nejistoty.

Validace – Návaznost Nejistota měření – Řízení kvality

- **Validace** metody prokazuje, že metoda (soubor podmínek) používaných v této laboratoři byla v daném čase vhodná pro daný účel a že byly identifikovány všechny významné vlivy.
- Kalibrace rozhodujícího vybavení kompletuje řetězce metrologické **návaznosti**.
- **Nejistota měření** se odhadne z validace metody a návaznosti.
- **Řízení kvality** (interní a externí) zajistí, že výsledky měření (včetně nejistoty) budou stejné kvality, jako byly v době validace.

Závěr

Návaznost výsledku měření znamená **metrologickou návaznost**, jak ji definuje VIM. Vztahuje výsledek k jednotkám SI nebo k jiným uznávaným standardům/referencím.

Návaznost je nezbytná pro srovnatelnost analytických výsledků. Je požadována normou ISO/IEC 17025.

Návaznost lze snadno dosáhnout dodržováním správných laboratorních praktik/postupů.

Další zdroje informací

Eurachem/CITAC guide on Traceability
www.eurachem.com (Kvalimetrie 14, www.eurachem.cz)

VAM guide – Meeting the Traceability Requirements of ISO 17025 www.vam.org.uk

Traceability of Measuring and Test Equipment to National Standards, EAL-G12 www.european-accreditation.org