

PROCES POMIAROWY W ANALIZIE INSTRUMENTALNEJ

DETEKCJA SYGNAŁU

Detektorami nazywamy układy pozwalające na identyfikację cząstek lub jonów naładowanych, określenie ich energii, lokalizacji, toru, pędu, itp. , pomiar natężenia wiązki laserowej, itp,

Wydajność (geometryczna) - iloraz liczby cząstek (jonów) zarejestrowanych oraz liczby cząstek(jonów) padających na detektor:

$$W = \frac{N_R}{N_P} \times 100$$

Energetyczna zdolność rozdzielcza - iloraz połówkowej szerokości energetycznej piku (sygnału) wygenerowanego przez cząstki (jony) docierające do detektora, do całkowitej energii tej linii:

$$R_E = \frac{\Delta E}{E}$$

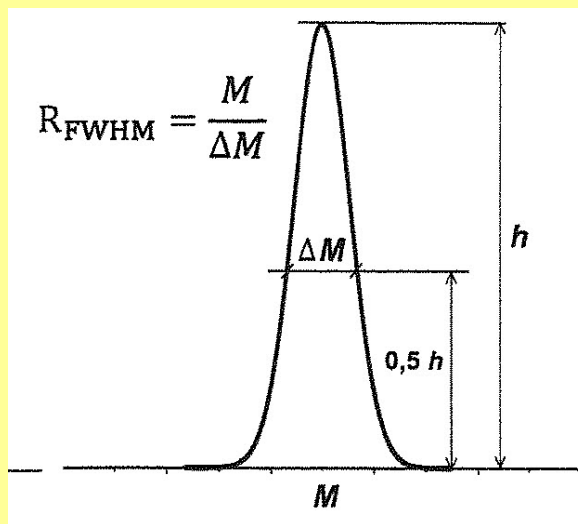
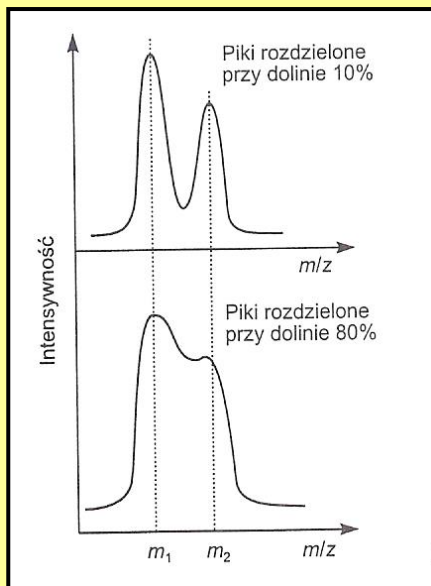
Pędowa zdolność rozdzielcza - iloraz szerokości pędowej połówkowego piku wygenerowanego przez cząstki (jony) docierające do piku, do całkowitego pędu tej linii:

$$R_p = \frac{\Delta p}{p}$$

Rozdzielczość masowa – rozdzielczość masowa mówi o zdolności instrumentu do rozróżnienia dwóch jonów różniących się masą:

$$R = m/\Delta m$$

Gdzie m i $m + \Delta m$ są wartościami mas dwóch jonów, którym odpowiadają sąsiadujące piki, między którymi intensywność "doliny" wynosi $x\%$ intensywności słabszego piku. Przy podawaniu rozdzielczości powinno się sprecyzować wartość m i podać, że chodzi o "rozdzielczość przy dolinie $x\%$ ".



FWHM – *Full Width at Half Maximum*

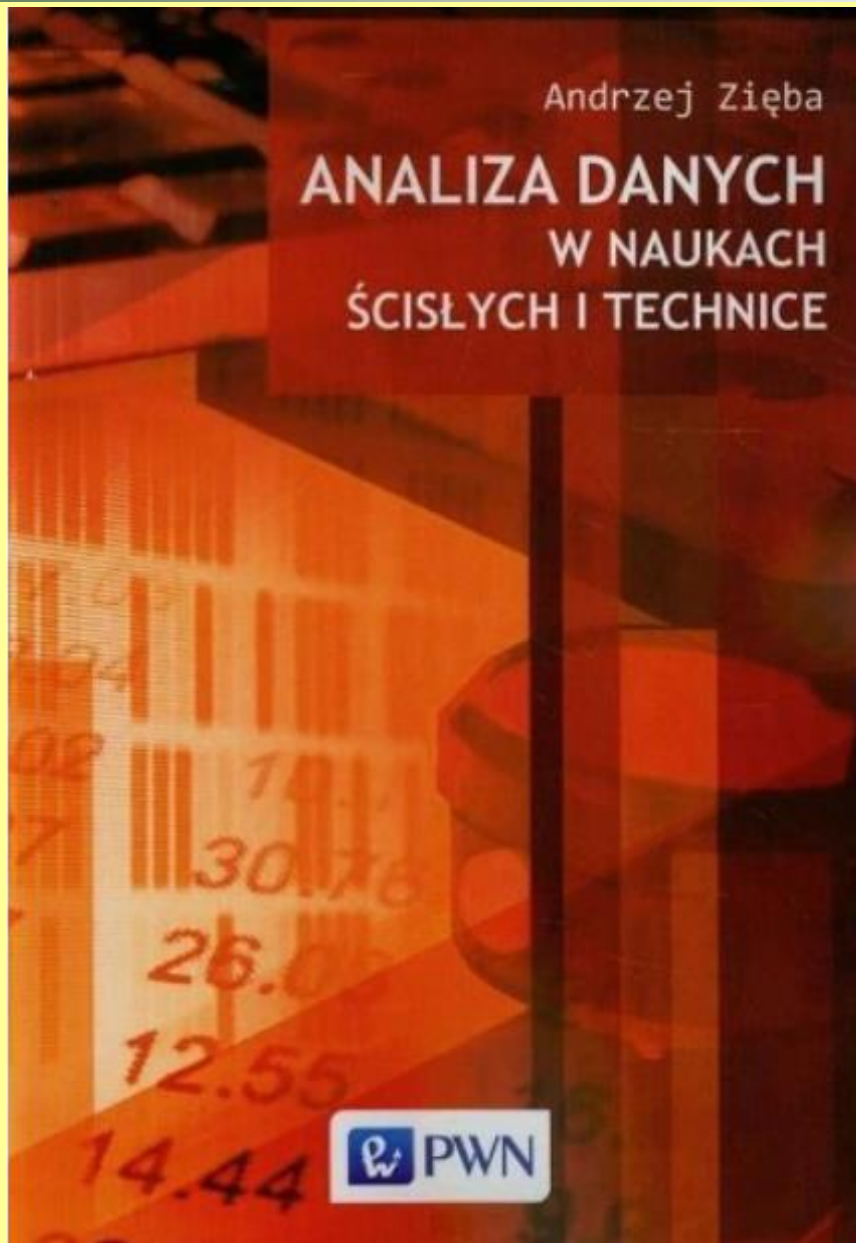
Lata	Rozdzielczość (m/Δm)	
1913 r	13	Thomson
1918 r	100	Dempster
1919 r.	130	Aston
1937 r	2000	Aston
1991 r.	2×10 ⁸	Marshall

2. WIELKOŚCI CHARAKTERYZUJĄCE JAKOŚĆ PROCESU POMIAROWEGO

WYKRYWALNOŚĆ (granica wykrywalności) - minimalna ilość analizowanej substancji (związku chemicznego, pierwiastka, izotopu danego pierwiastka), którą da się wykryć w analizowanej próbce.

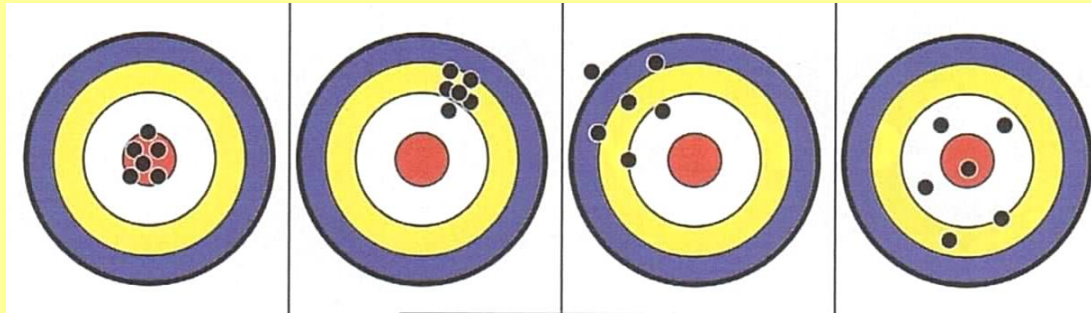
Stosowane są różne kryteria wykrywalności. Najczęściej definiuje się ją poprzez wielkość fluktuacji (szumów) sygnału tła. Przyjmuje się np. jako granicę wykrywalności ilość analizowanej substancji (pierwiastka, izotopu) odpowiadającą dwóm niepewnościom standardowym sygnału tła.

CZUŁOŚĆ ANALITYCZNA (granica oznaczalności) – jest to ilość analizowanej substancji przy której stosunek sygnału do szumu wynosi 10:1.



3. KOMENTARZE DOTYCZĄCE JAKOŚCI PROCESU POMIAROWEGO

A. Dokładność i precyzja pomiaru to dwie zupełnie różne wielkości.



Dokładność (*accuracy*) - określa stopień zgodności wartości mierzonej z wartością rzeczywistą

Precyzja (*precision*) - odnosi się do rozrzutu wyników wartości mierzonej w kolejnych analizach tej samej próbki

B. Niepewność pomiarowa i błąd pomiaru to nie to samo.

Do niedawna określenia "błąd" i "niepewność" były używane wymiennie. Obecnie te dwa określenia wyraźnie się rozróżnia.

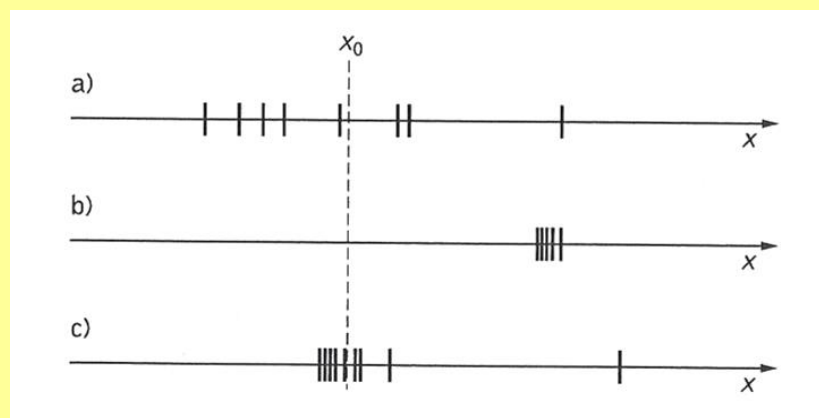
Błąd pomiaru - różnica między zmierzoną wartością danej wielkości a jej wartością rzeczywistą.

Klasyfikacja błędów pomiarowych:

Błąd przypadkowy (a)

Błąd systematyczny (b)

Błąd grubo (c)



Niepewność pomiaru - parametr związany z rezultatem pomiaru, charakteryzujący rozrzut wyników, który można w uzasadniony sposób przypisać wartości mierzonej.

C. Sposoby oceny niepewności pomiaru:

1. Ocena niepewności typu A (ocena statystyczna)

(i) niepewność standardowa pojedynczego pomiaru

$$s(x) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

s - estymator niepewności (odchylenia standardowego) pojedynczego pomiaru
gdzie:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

(ii) niepewność standardowa wartości średniej

$$s(\bar{x}) = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$s(\bar{x}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

2. Ocena niepewności typu B

Obejmuje wszystkie metody NIE oparte na statystycznej analizie pomiaru wielokrotnego.

Przy ocenie niepewności typu B wykorzystujemy:

- dane z pomiarów poprzednich
- doświadczenie i wiedzę na temat przyrządów i obiektów mierzonych
- informacje producenta przyrządów
- niepewności przypisane danym zaczerpniętym z literatury

3. Prawo propagacji niepewności

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_i \dots x_n)$$

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial y}{\partial x_i} u(x_i) \right]^2}$$

$u_c(y)$ - niepewność złożona

4. Niepewność rozszerzona

Niepewność rozszerzona pomiaru – miara niepewności określająca przedział wokół wyniku pomiaru, który obejmuje dużą część rozkładu wartości, które w uzasadniony sposób (z określonym prawdopodobieństwem) można przypisać mierzonej wielkości.

$$U(y) = k \cdot u_c(y)$$

k - współczynnik rozszerzenia (wartości przyjmowane: 2 lub 3)

D. Raportowanie wyniku pomiaru

WYNIK POMIARU = $y \pm U(y)$ [jednostka]

Przedział ($y - U(y)$, $y + U(y)$) w którym ma się znajdować wartość rzeczywista, nazywamy *przedziałem objęcia*.

Wartości $U(y)$ raportujemy z dokładnością do dwóch lub jednej cyfry znaczącej

Przykład:

$$T = 1,2867 \text{ s}; \quad U(T) = 0,0035 \text{ s}$$

$$\text{Wynik: } T = 1,2867 \pm 0,0035 \text{ s}$$

$$T = 1,287 \pm 0,004 \text{ s}$$

Zapis skrócony: $T = 1,2867(35) \text{ s}$.

**Wynik pomiaru bez podania jego niepewności jest
BEZWARTOŚCIOWY!!!!**

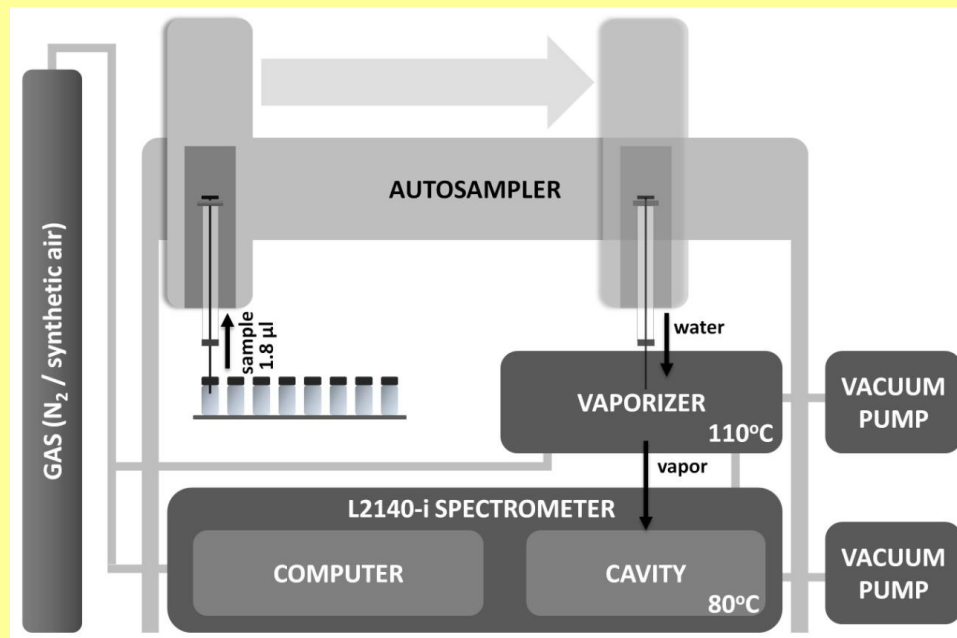
E. Możemy mówić o niepewności pomiaru w odniesieniu do danego instrumentu pomiarowego jak również w odniesieniu do całej procedury pomiarowej obejmującej wszystkie etapy procesu pomiarowego.

F. Jednym z elementów wpływających na niepewność pomiarową jest stabilność parametrów aparatury pomiarowej w funkcji czasu. W zależności od charakteru procesu pomiarowego istotna będzie stabilność (powtarzalność) krótko- lub długoterminowa.

- H. Kluczowy dla dobrej jakości pomiarów jest funkcjonujący system kontroli i zapewnienia jakości w laboratorium (QA/QC).**

Przykład:

Pomiary składu izotopowego wody z wykorzystaniem spektrometru laserowego



Mierzone parametry: $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{17}\text{O}$

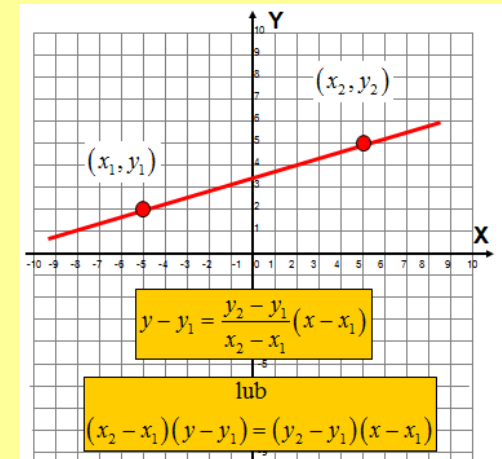
(wielkości względne, wyrażające mierzone stosunki izotopowe ($^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$) w badanej próbce wody)

Struktura typowej sekwencji pomiarowej:

Position in the run	Type of the sample	Function	Number of injections
1	Deionised water (DI)	'Warm-up' of the instrument Control of short-term precision	15
2	High water standard (USGS48)	Calibration Memory correction	15
3	Low water standard (USGS47)	Calibration Memory correction	15
4	Deionised water (DI)	Memory correction Control of short-term precision	15
5	Laboratory water standard (control)	Control of long-term precision	4
6-10	Unknown samples	Measurement	4
11	Deionised water (DI)	Control of short-term precision	4
12-18	Unknown samples	Measurement	4
19	Deionised water (DI)	Control of short-term precision	4
20-25	Unknown samples	Measurement	4
26	Deionised water (DI)	Control of short-term precision	4

Wynik pomiaru (kalibracja).

$$c = \frac{H - L}{h - l} (m - l) + L$$



Ocena niepewności wyniku z prawa przenoszenia niepewności:

$$u(c) = \sqrt{\left(\frac{\partial c}{\partial m} u(m)\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial H} u(H)\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial L} u(L)\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial h} u(h)\right)^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial l} u(l)\right)^2}$$

Zestawienie niepewności dla pojedynczej analizy $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{17}\text{O}$ przy użyciu spektrometru L2140-i

składnik $u^2(c)$	% $u^2(c)$		
	$\delta^{17}\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
$\left(\frac{\partial c}{\partial m}u(m)\right)^2$	83.0%	82.9%	8.9%
$\left(\frac{\partial c}{\partial H}u(H)\right)^2$	5.3%	5.7%	0.2%
$\left(\frac{\partial c}{\partial L}u(L)\right)^2$	5.1%	4.7%	0.2%
$\left(\frac{\partial c}{\partial h}u(h)\right)^2$	1.4%	2.0%	34.7%
$\left(\frac{\partial c}{\partial l}u(l)\right)^2$	5.3%	4.7%	56.1%

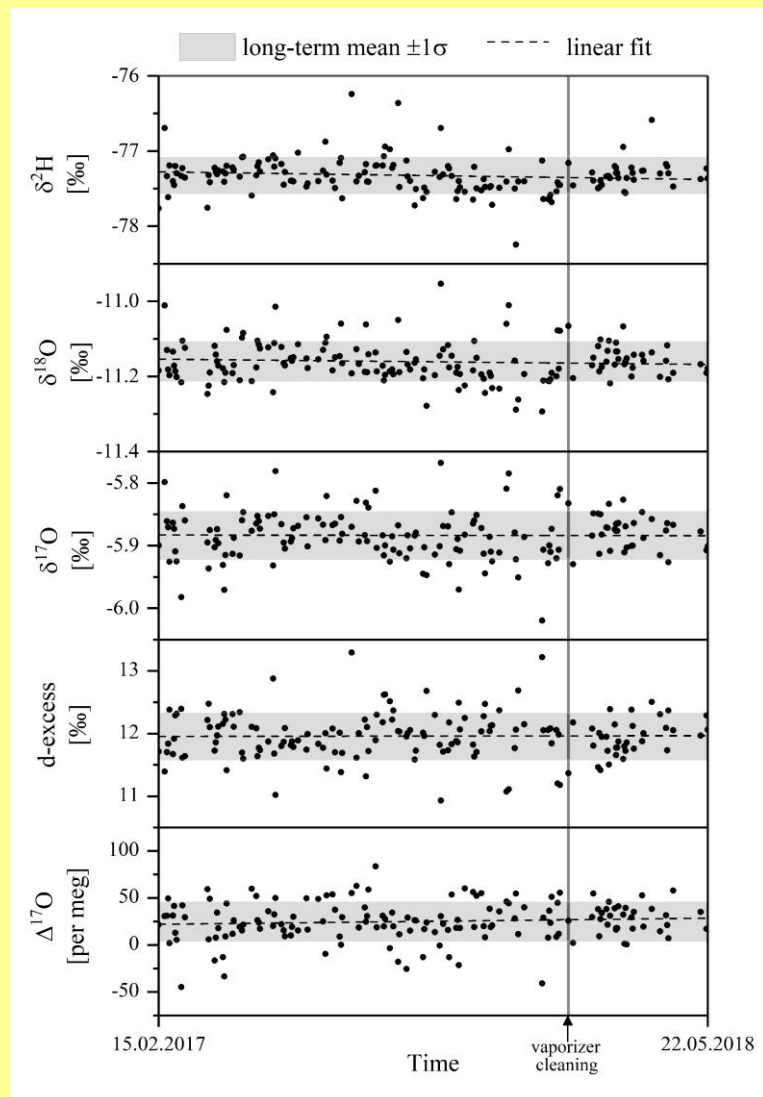
Ocena precyzji krótkoterminowej (repeatability):

Table Short-term precision (repeatability) of isotope analyses of water using L2140-*i* spectrometer, obtained through repeated analyses of DI water (at least 8 DI samples in the given measurement run analysed as unknown samples), measured over the period of 15 months (February 2017 – May 2018).

No.	$\sigma(\delta^2\text{H})^*$ (‰)	$\sigma(\delta^{18}\text{O})^*$ (‰)	$\sigma(\delta^{17}\text{O})^*$ (‰)	$\sigma(\text{d-xcess})^*$ (‰)	$\sigma(\Delta^{17}\text{O})^*$ (per meg)
1	0.17	0.059	0.036	0.32	8.0
2	0.16	0.061	0.035	0.38	8.2
3	0.15	0.034	0.022	0.26	10.3
4	0.06	0.025	0.022	0.20	9.7
5	0.13	0.059	0.044	0.18	15.5
6	0.22	0.045	0.029	0.25	10.7
7	0.19	0.024	0.021	0.18	10.2
8	0.24	0.079	0.048	0.44	11.8
9	0.10	0.020	0.017	0.12	10.6
10	0.06	0.016	0.012	0.12	6.4
11	0.07	0.026	0.016	0.15	8.1
12	0.09	0.034	0.021	0.20	10.4
13	0.07	0.034	0.025	0.24	10.5
14	0.11	0.041	0.030	0.27	13.8
15	0.08	0.030	0.023	0.19	12.1
16	0.04	0.050	0.082	0.37	14.6
17	0.07	0.024	0.022	0.17	16.9
18	0.07	0.019	0.017	0.16	9.5
19	0.06	0.015	0.012	0.12	6.8
średnia	0.11	0.036	0.028	0.23	10.7

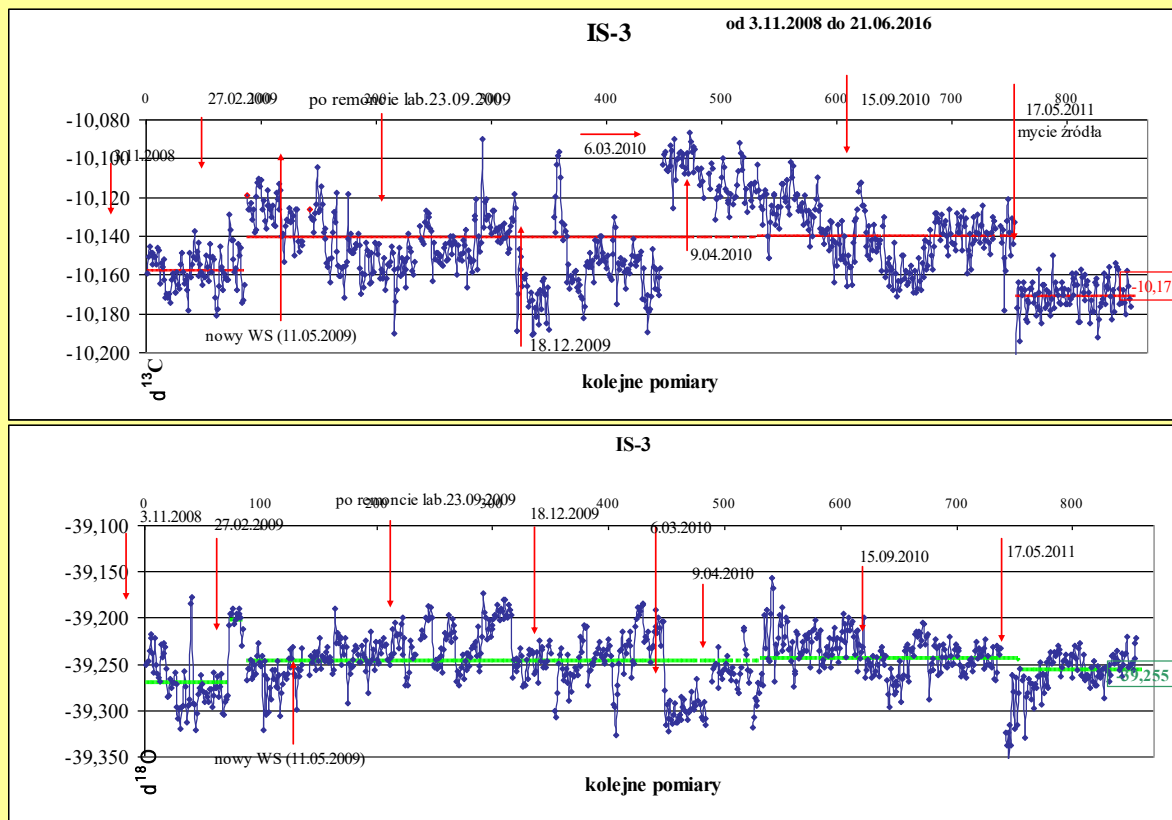
Ocena precyzji długoterminowej (reproducibility):

Time series of KWK3 control standard analysed over the period of 15 months (February 2017 – May 2018). Dashed lines represent linear fit of the obtained data. Vaporizer cleaning is marked by vertical grey line (see text for details).



Ocena precyzji długoterminowej (reproducibility):

Pomiar standardu wewnętrznego (spektrometr delta S)



G. Rola międzylaboratoryjnych pomiarów porównawczych

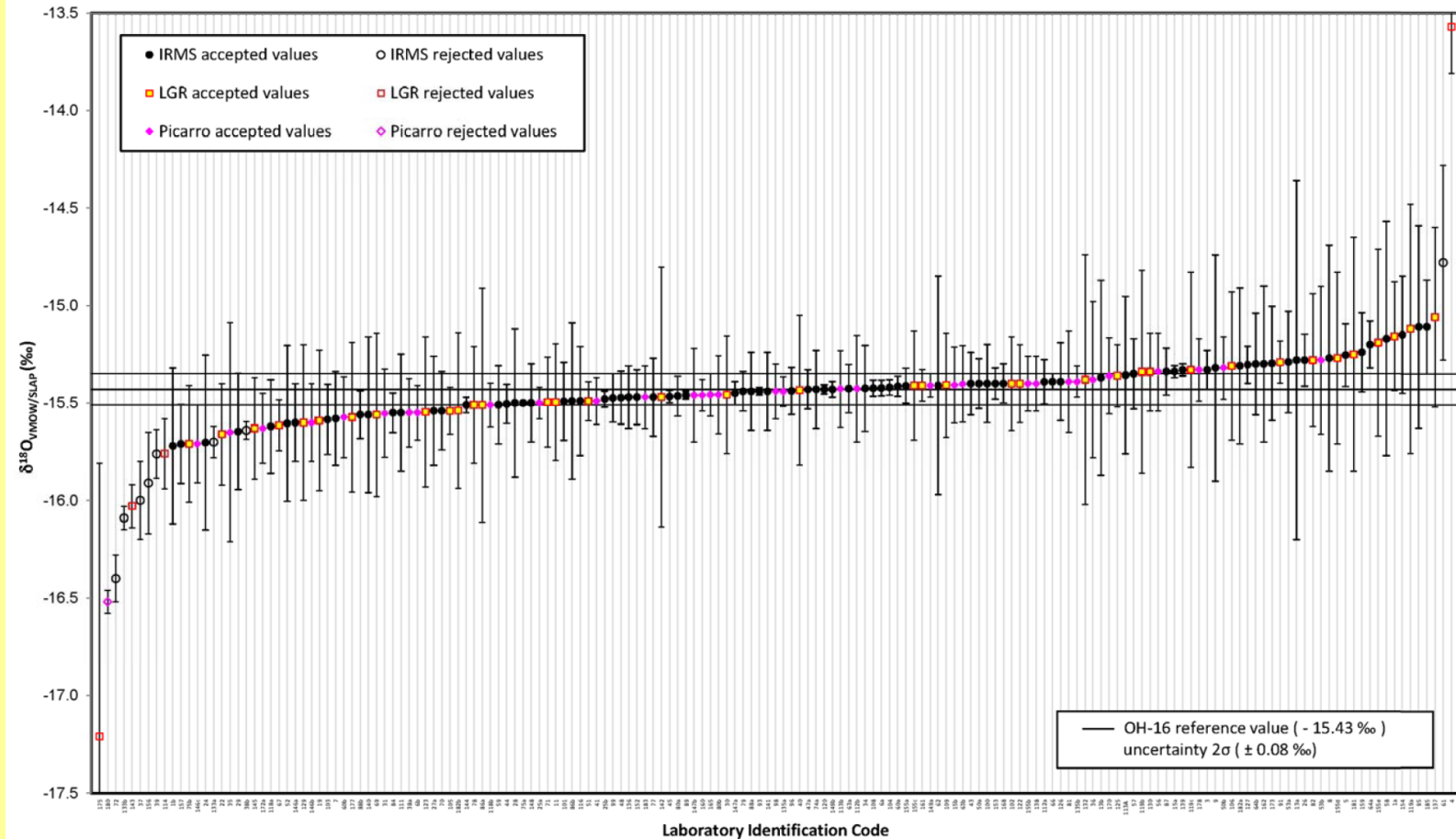
WICO Test Samples

Following an online user needs survey, an expanded range of 5 core and 3 optional WICO test samples were prepared from natural water sources in December 2015. Water samples were filtered as required, well-mixed, and stored in 20 L Argon pressurized metal canisters at room temperature. Samples were dispensed into 30 mL glass vials with sealed caps for final distribution. Vial dispensations were conducted in a single session for each WICO sample in order to avoid storage and handling effects. Samples were packaged and sent to registered laboratories for testing in February 2016.



International Water Isotope Inter-Comparison Test

G. Rola międzylaboratoryjnych pomiarów porównawczych



1.1 Oxygen-18 ($\delta^{18}\text{O}$)

Laboratory token: 16227

Instrument 1: Dual-inlet IRMS (Delta S)

Sample	Reported values		Assigned values		Outlier	Bias	Score Points	z Score	
	$\delta^{18}\text{O}$	d-excess	$\delta^{18}\text{O}$	d-excess					
WICO 1	-10.82 ± 0.02	8.3	-10.80 ± 0.02	9.0		-0.02	3	0.11	acceptable
WICO 2	-5.14 ± 0.02	-1.9	-5.11 ± 0.03	-0.8		-0.03	3	0.15	acceptable
WICO 3	-22.01 ± 0.02	6.8	-22.01 ± 0.05	7.8		0.00	3	0.01	acceptable
WICO 4	-0.59 ± 0.05	4.3	-0.50 ± 0.05	4.5		-0.09	2	0.43	acceptable

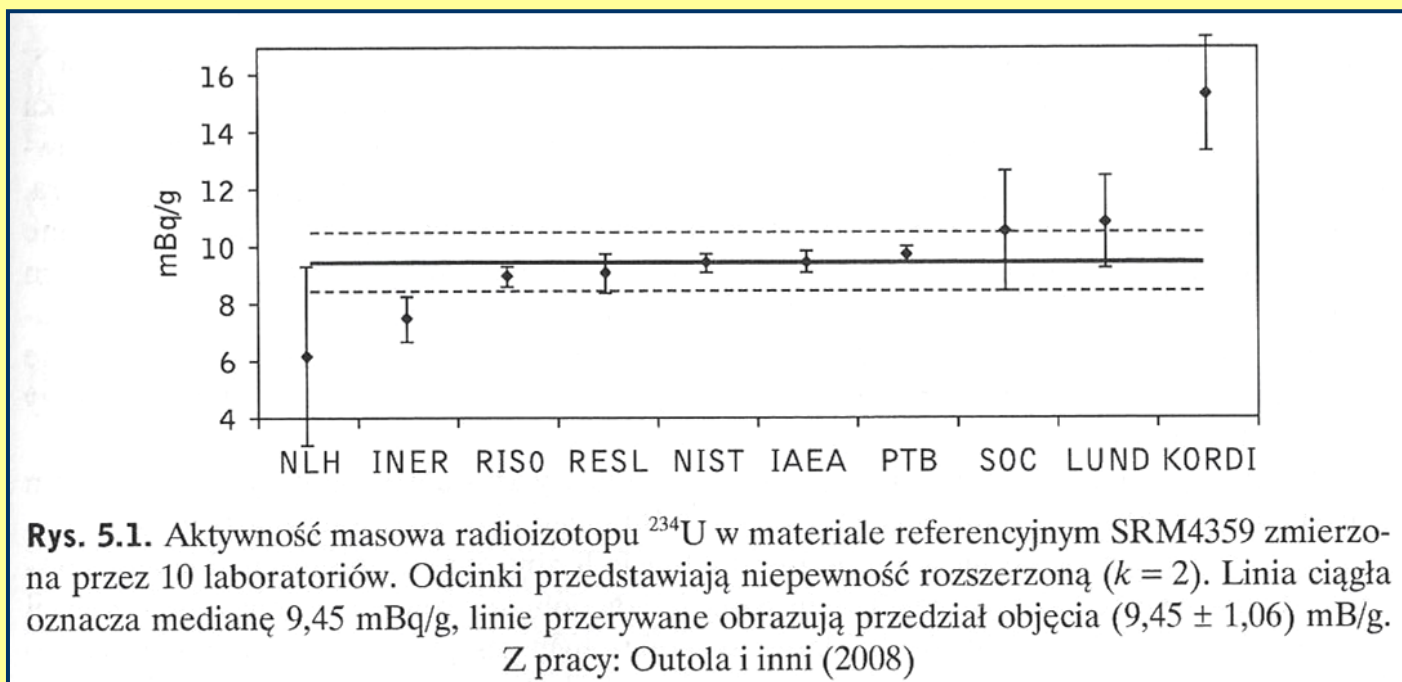
1.2 Deuterium ($\delta^2\text{H}$)

Laboratory token: 16227

Instrument 1: Dual-inlet IRMS (Delta S)

Sample	Reported values		Assigned values		Outlier	Bias	Score Points	z Score	
	$\delta^2\text{H}$	d-excess	$\delta^2\text{H}$	d-excess					
WICO 1	-78.3 ± 0.4	8.3	-77.4 ± 0.9	9.0		-0.9	3	0.58	acceptable
WICO 2	-43.0 ± 0.3	-1.9	-41.7 ± 1.1	-0.8		-1.3	2	0.90	acceptable
WICO 3	-169.2 ± 0.6	6.8	-168.3 ± 1.0	7.8		-0.9	3	0.62	acceptable
WICO 4	-0.3 ± 0.5	4.3	0.5 ± 1.1	4.5		-0.8	3	0.56	acceptable

G. Rola międzylaboratoryjnych pomiarów porównawczych



- Akredytacja jest potwierdzeniem kompetencji podmiotu (jednostki certyfikującej wyroby, usługi, osoby, systemy), laboratorium (badawczego, wzorcującego, etc.), jednostki inspekcyjnej, do działań w określonym zakresie. Zakres akredytacji jest załącznikiem do certyfikatu akredytacji i precyzuje obszar potwierdzonych kompetencji.
- W Polsce jedynym organem akredytacyjnym jest Polskie Centrum Akredytacji.
- Akredytacja w UE jest „transgraniczna”, co oznacza, że jednostka akredytowana do certyfikacji np. systemów zarządzania na zgodność z normą PN-EN ISO 9001 przez PCA, może na podstawie tej akredytacji działać w każdym państwie członkowskim UE.
- Akredytacja w obszarze certyfikacji dobrowolnej nie jest obowiązkowa. Wyjątkiem jest ubieganie się o notyfikację, gdzie akredytacja jest wymagana. W interesie klienta leży jednak korzystanie z usług podmiotów akredytowanych z uwagi na potwierdzenie ich kompetencji oraz nadzór nad ich działaniem sprawowany przez PCA lub inny krajowy organ akredytujący.

■ Rola akredytacji

Zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17000:2006 akredytacja to "atestacja przez stronę trzecią, dotycząca jednostki oceniającej zgodność, służąca formalnemu wykazaniu jej kompetencji do wykonywania określonych zadań w zakresie oceny zgodności".

- Akredytację należy zatem rozumieć jako formalne uznanie przez upoważnioną jednostkę kompetencji organizacji działających w obszarze oceny zgodności, czyli jednostek certyfikujących, inspekcyjnych lub laboratoriów, do wykonywania określonych czynności. Upoważnienie jednostki akredytującej jest zwykle uzyskiwane od rządu.
- Akredytacja służy budowaniu i umacnianiu zaufania do wyników wzorcowań, badań i inspekcji, certyfikowanych wyrobów i usług, kwalifikacji certyfikowanych osób oraz certyfikowanych systemów zarządzania.
- Międzynarodowe normy i wytyczne określają wymagania akredytacyjne zarówno dla jednostek akredytujących, jak i dla podlegających akredytacji jednostek oceniających zgodność. Uzyskanie akredytacji oznacza, że akredytowane podmioty zostały ocenione według tych norm i wytycznych.