



Klub Polskich Laboratoriów Badawczych
POLLAB

XVIII Sympozjum

**Wymagania techniczne normy
PN-EN ISO/IEC 17025
w praktyce laboratoryjnej – 4
Miarodajność wyników badań**

Kołobrzeg / Mrągowo, 2012 r.



Klub Polskich Laboratoriów Badawczych

POLLAB

XVIII Sympozjum

**Wymagania techniczne normy
PN-EN ISO/IEC 17025
w praktyce laboratoryjnej – 4
Miarodajność wyników badań**

ISBN 83-923010-5-6

Informacje o wydaniu

Symposium Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB o charakterze szkoleniowym

Materiały szkoleniowe – wydanie 1

Praca zbiorowa pod redakcją: Krystyny Krzyśko – Prezesa Klubu POLLAB

Wydrukowano z materiałów dostarczonych przez autorów

Nakład 600 egz.

Wydawca

Klub Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB

ul. Kłobucka 23A, 02-699 Warszawa

www.pollab.pl

Druk

ZG Taurus

ISBN 83-923010-5-6
Warszawa 2012

Szanowni Państwo!

W imieniu Zarządu Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB wyrażam **podziękowanie wszystkim Autorom referatów** za ich przygotowanie na wysokim poziomie merytorycznym.

Wszystkim uczestnikom sympozjum życzę satysfakcji oraz korzyści z udziału w naszym sympozjum. Jesteśmy przekonani, że doskonała atmosfera integracyjna XVIII Sympozjum będzie kolejną okazją do odnowienia kontaktów, nawiązania nowych i wymiany doświadczeń.

Krystyna Krzyśko
Prezes Klubu POLLAB

Spis treści

1.	Walidacja a miarodajność. – P. Paślawski	1
2.	Podejście laboratorium do zapewnienia miarodajności wyników okiem auditora – E. Bułska	9
3.	Dokumentowanie spójności pomiarowej – potwierdzenie miarodajności – P. Konieczka	13
4.	Dokładność pomiaru, a dokładność przyrządu pomiarowego na przykładzie pomiaru masy w laboratorium przy zastosowaniu wagi elektronicznej – A. Hantz	17
5.	Elementy systemu zarządzania narzędziem w zapewnieniu jakości wyników badań – B. Witkowska, I. Jasińska	27
6.	Identyfikacja problemów jakości wyników w laboratorium chemicznym na wybranych przykładach – M. Kuryło	39
7.	Jak unikać podwójnego liczenia składowych niepewności – R. Gąsior	45
8.	Wpływ przygotowania próbek na miarodajność wyników – P. Paślawski	53
9.	Wpływ materiałów pomocniczych na miarodajność wyników badań – M. Niziurska, M. Wieczorek	61
10.	Zastosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia – niezbędny warunek uzyskania miarodajności pomiarów – P. Konieczka	67

Walidacja a miarodajność

1. WPROWADZENIE

Procedura analityczna jest próbą opisu wykonania analizy, opis ten powstaje na podstawie przeglądu literatury, własnych doświadczeń, lub jest w postaci oficjalnego dokumentu, normy, zarządzenia lub renomowanej publikacji. Walidacja procedury analitycznej to potwierdzenie spełnienia przez nią określonych lub wcześniej przewidywanych wymagań klienta. W czasie walidacji lub weryfikacji potwierdza się określone cechy wykonalności metody w danym laboratorium.

2. PRZYDATNOŚĆ DO OKREŚLONEGO CELU

Podstawą powstania procedury analitycznej jest ocena przydatności wybranej metody analitycznej dla potrzeb klienta (ang. *fit for purpose* - FFP). Niestety rzadkim przypadkiem jest tworzenie procedury analitycznej na bezpośrednie zamówienie klienta. Najczęściej procedurę tworzy się na podstawie przewidywanych ogólnych potrzeb klientów, własnych doświadczeń, wymagań oficjalnych oraz często na podstawie przewidywań aktualnych potrzeb rynku analitycznego. Takie podejście wymaga w kontakcie z przypadkowym klientem bardzo poważnego stosunku do przeglądu zlecenia, bo dopiero w tym momencie następuje prawdziwa ocena przydatności metody dla aktualnych potrzeb klienta.

Laboratorium musi mieć odwagę odmówienia realizacji zlecenia klienta jeżeli podejrzewa, że może nie móc spełnić jego potrzeb. Wielu zagranicznych klientów, niestety rzadziej klientów krajowych, potrafi już określić swój wymagany współczynnik przydatności metody analitycznej (współczynnik FFP) na przykład w postaci wymaganej niepewności rozszerzonej uzyskiwanych wyników analitycznych. Może to być podany przez klienta interesujący go zakres analityczny, wymagana powtarzalność analiz, wielkość odzysku dla określonych matriec oraz oczywiście czas analizy i koszt.

Znam przypadki przysyłania przez klienta zagranicznego przed głównym zleceniem zakodowanych próbek kontrolnych (najczęściej certyfikowanych materiałów odniesienia o matriecach analogicznych do przewidywanych w próbkach rutynowych) z informacją, że w przypadku nieprawidłowych wyników za te analizy klient nie zapłaci i laboratorium nie otrzyma zlecenia na przewidywane kilkaset próbek.

Przydatność do określonego celu widziana przez klienta:

- 1) pomiary analityczne powinny być zadawalające i zgodne z wymaganiami,
- 2) pomiary analityczne powinny być wykonywane z użyciem metod i wyposażenia na którym były testowane i stwierdzono ich przydatność dla określonego celu,

- 3) personel wykonujący pomiary analityczne powinien być wykwalifikowany i kompetentny oraz zobowiązany do udowodnienia, że może wykonać analizę właściwie,
- 4) laboratorium powinno być poddawane regularnie niezależnej ocenie,
- 5) pomiary analityczne wykonywane w jednej lokalizacji powinny być porównywalne z uzyskanymi gdziekolwiek indziej,
- 6) laboratorium wykonujące pomiary analityczne powinno mieć dobrze zdefiniowaną kontrolę jakości oraz procedury zapewnienia jakości.

3. WYMOGI POTWIERDZENIA I WERYFIKACJI METODY ANALITYCZNEJ

Co to jest walidacja metody analitycznej?

- 1) Proces ustalania charakterystyki wykonania i ograniczeń metody badawczej oraz identyfikacja wpływów mogących zmieniać tę charakterystykę.
- 2) Ustalenie jakie analizy mogą być oznaczane, w jakich matrycach i w obecności jakich interferencji.
- 3) Ustalenie jaki poziom precyzji i dokładności można uzyskać w wybranych warunkach wykonania.
- 4) Proces weryfikacji metody czy jest ona przydatna do określonego celu, tzn. czy można ją użyć do rozwiązywania określonych problemów analitycznych.
- 5) W tym rozumieniu metoda musi być odpowiednia.
- 6) Walidacja metody nie jest tylko procesem ustalania parametrów wykonawczych metody.

Tablela 1: Cechy potwierdzane w walidacji procedur własnych i weryfikacji metod znormalizowanych (1)

Oceniane charakterystyki	Walidacja		Weryfikacja	
	Metoda ilościowa	Metoda jakościowa	Metoda ilościowa	Metoda jakościowa
Granica wykrywalności* i granica oznaczalności	✓	-	✓	-
Czułość	✓	✓	✓	✓
Selektywność	✓	✓	✓	✓
Zakres kalibracji (liniowość kalibracji)	✓	-	✓	-
Zakres pomiarowy	✓		✓	
Efekty matrycowe	✓	✓	✓	✓
Precyzja (powtarzalność i odtwarzalność) / Dokładność	✓	✓	✓	✓
Odporność	✓	✓	-	-
Niepewność pomiaru	✓	-	**	-

* wymagane w metodach pomiaru stężenia analitów w pobliżu zera

** jeżeli metoda badawcza ma dobrze rozpoznane główne źródła niepewności i odpowiednio prezentowane wyniki to można przyjąć spełnianie wymagań normy PN-EN ISO/IEC 17025

Tablela 2: Parametry walidacji (1)

Charakterystyki oszacowywane	Sposób postępowania
Granica wykrywalności i oznaczalności	Analizy powtarzane na różnych poziomach stężeń zbliżonych do zera lub analizy na poziomie 2x G.O. Stosowanie ślepych prób lub próbek o niskich zawartościach. Ocena dla różnych matryc.
Czułość	Analiza dodatku wzorca lub sztucznie skontaminowanych próbek.
Selektywność	Analiza odczynników i czystych matryc, wzorców i próbek matrycowych z dodatkiem wzorców i znanym dodatkiem interferentów.
Zakres stosowany w kalibracji	Podwójne analizy wzorców równomiernie rozłożonych powyżej spodziewanych stężeń w próbkach.
Przedział pomiarowy	Ocena biasu i możliwej G.O. metody.
Efekty matrycowe	Analiza czystych matryc lub matryc z dodatkiem wzorców (jedna lub dwie analizy dla każdego 3 poziomów stężeń w każdej matrycy).
Poprawność; bias	Analizy powtarzane próbek odniesienia o matrycach i stężeniach zbliżonych do analizowanych próbek.
Precyzja (powtarzalności, odtwarzalności) / Dokładność	Analizy powtarzane dla każdego typu matrycy próbek w wymaganych warunkach (najlepiej analizy o stężeniach najczęściej spotykanych w próbkach klienta). Dla oceny dokładności porównanie wyników pomiarów z wartością atestowaną dla każdej stosowanej matrycy.
Odporność	Testy małych zmian parametrów metody.
Niepewność pomiaru	Miarodajne oszacowanie przydatnej do określonego celu niepewności pomiarowej. Oszacowanie powiązane ze stężeniem większości klienta wyników.

4. NIEPEWNOŚĆ POMIARÓW

Poważny dokument, wydany przez Klub POLLAB tłumaczenie NORDTEST TR 537 (2), zaleca aby przed oszacowaniem niepewności pomiaru poznać potrzeby klienta w celu oceny czy laboratorium może spełnić wymagania klienta. Jeżeli klient nie potrafił sam w zleceniu określić wymagań należy ustalić je w rozmowie z klientem np. podczas przeglądu zlecenia. Jeżeli nie ustalono wymagań należy przyjąć, że obliczona niepewność rozszerzona powinna być równa lub mniejsza niż podwojona wartość odchylenia standardowego odtwarzalności. Laboratoria często tłumaczą się, że nie podają niepewności wyników bo klient nie wie co to jest i często nie chce takich danych widzieć w raporcie z badań. Sam miałem taki przypadek gdy klientka zapytana o wymaganą wielkość niepewności oburzona powiedziała: „myślałam, że kto jak kto, ale pan jest pewny” i wyszła z laboratorium. Problem ten dotyczy nie tylko Polski.

Na forum dyskusyjnym audytorów amerykańskich na pytanie jakich oczekują szkoleń podano na czołowych miejscach w ankiecie następujące tematy szkoleń (w 2008 roku):

1. „Jak tłumaczyć klientowi co to jest niepewność”,
2. „Jak tłumaczyć sobie co to jest niepewność”,
3. „Jak tłumaczyć niepewność w mikrobiologii”.

Cytowany NORDTEST TR 537 stwierdza, że podstawą do oszacowania niepewności pomiaru jest istniejąca wiedza a od laboratoriów nie należy wymagać żadnych specjalnych badań naukowych. Należy wykorzystywać istniejące dane doświadczalne z kart kontroli jakości, walidacji, porównań międzylaboratoryjnych, stosowanych CRM, załączników w normach itp. Sposoby postępowania przy szacowaniu niepewności pomiaru opisano w wielu podręcznikach (2-5).

5. TYPOWE SKŁADNIKI WPŁYWAJĄCE NA MIARODAJNOŚĆ WALIDACJI

I. Protokół opróbowania

1. Pobranie próbki pierwotnej
 - plan poboru próbki (strategia opróbowania)
 - sposób pobrania
 - możliwość zanieczyszczenia
 - wpływ warunków środowiskowych
 - umiejętności i wyszkolenie próbkobiorców
 - reprezentatywność próbki (przydatność do określonego celu)
 - stan próbki dostarczonej (opakowanie, utrwalenie)
2. Wtórne pobranie próbki w laboratorium (reprezentatywność, przygotowanie)
3. Próbka testowa (reprezentatywność, przygotowanie, trwałość)

II. Wzorce kalibracyjne

1. Jakość wzorca bazowego
 - jakość certyfikatu
 - spójność pomiarowa
 - czystość i trwałość
2. Jakość wzorców roboczych (spójność pomiarowa)
 - jakość przygotowania (wagowe), (objętościowe)
 - trwałość kalibrantów
 - warunki przechowywania

III. Specyfikacja matrycy

1. Dopasowanie wzorców do próbek
2. Wpływ matrycy na przygotowanie wstępne i chemiczne próbek
3. Znajomość efektów matrycowych i możliwości ich usunięcia
4. Znajomość odporności metody analitycznej na matrycę
5. Forma analitu w danej matrycy

IV. Aparatura i wyposażenie

1. Ślepa próba aparaturowa
2. Dryf aparatury
3. Kalibracja/wzorcowanie aparatury (częstotliwość kalibracji, weryfikacja kalibracji)

4. Sprawdzanie aparatury
5. Konserwacja aparatury
6. Umiejętność obsługi przez personel

V. Warunki eksperymentalne

1. Dobranie warunków
 - przegląd literatury (zasoby literaturowe, dostęp do Internetu)
 - poziom walidacji (zakres stosowalności metody)
 - poziom merytoryczny i doświadczenie personelu
2. Odtwarzalność warunków
3. Odporność warunków na wpływy

VI. Materiały i odczynniki

1. Jakość
 - jakość certyfikatów
 - czystość pracy, jakość odczynników
2. Trwałość
 - warunki przechowywania i ich kontrola
3. Jakość przygotowania
 - jakość odmierzenia (kontrola pipet)
 - jakość potwierdzania

VII. Testy komputerowe

1. Jakość oprogramowania
2. Znajomość obsługi komputerowej
3. Posiadanie oprogramowania do testowania
4. Nadzór nad oprogramowaniem i komputerami
5. Kody dostępu

VIII. Obliczanie wyników

1. Stosowany model matematyczny kalibracji
2. Sposoby obliczania wyników i ich kontrola
 - zaokrąglanie wyników
3. Sposoby obliczania niepewności
 - prawidłowość oszacowania niepewności
4. Sposób raportowania wyników i podawania niepewności

IX. Jakość wewnętrznej kontroli jakości

1. Częstotliwość kontroli jakości analizy
2. Kontrola odzysku – kontrola interferencji
 - matrycowy materiał odniesienia
 - dodatek wzorca do próbki rutynowej
 - rozcieńczenie próbki i dodatek wzorca
 - kontrola inną metodą (metoda odniesienia, metoda zwalidowana i akredytowana)
3. Kontrola precyzji (próbki podwójne)
4. Kontrola ślepej próbki analizy
5. Analiza kart kontrolnych

6. Zasoby matrycowych materiałów kontrolnych
 - certyfikowane materiały odniesienia (CRM)
 - materiały odniesienia z porównań (RM)
 - laboratoryjne materiały odniesienia (IHRM)
 - czyste matryce
 - laboratoryjna próbka kontrolna

X. Jakość kontroli zewnętrznej

1. Częstotliwość kontroli zewnętrznej
2. Jakość porównań międzylaboratoryjnych
 - jakość raportów z porównań
 - jakość próbek kontrolnych (próbki naturalne)
 - renoma porównania (poziom uczestników)
3. Jakość analizy wyników porównania przez laboratorium

6. PODSUMOWANIE

PODSTAWOWE BŁĘDY POPEŁNIANE PODCZAS WALIDACJI

1. Złe rozpoznanie potrzeb klienta lub nawet jego brak.
2. Zły wybór rodzaju analizowanych próbek (analizowanie tylko prostych matryc).
3. Złe rozpoznanie form analitów w próbkach analizowanych rutynowo (ograniczenie się w walidacji do analitów występujących we wzorcach).
4. Nieodpowiednie zawartości analitów w próbkach walidacyjnych.
5. Wykonanie walidacji przez jednego wybranego analityka (przy kilku wykonawcach analizach rutynowych).
6. Brak sprzężenia zwrotnego pomiędzy doświadczeniem z badań rutynowych a walidacją (wtedy gdy walidujący nie wykonuje badań rutynowych, lub wykonuje tylko ich część).
7. Walidowanie metody w krótkim okresie czasu np. jeden dzień (wymagania się zmieniły od walidacji w ciągu trzech niekolejnych dni do minimum 11 par wyników uzyskanych rutynowo w ciągu minimum od tygodnia do trzech miesięcy).
8. Brak oceny rewalidacyjnej metody po 8-12 miesiącach rutynowego jej stosowania.
9. Niezwracanie uwagi na zmiany warunków środowiskowych (np. walidacja pobierania próbek ścieków w zimie bez uwzględnienia niekorzystnych wpływów środowiska w lecie).
10. Walidacja z użyciem jednego przyrządu a prowadzenie prac rutynowych na kilku przyrządach.
11. Nadmierny zakres walidacji (zbyt niski i/lub zbyt wysoki zakres).
12. Brak walidacji całego zakresu analitycznego (wymagane minimum trzy zakresy stężeń).
13. Nadmierne wykorzystywanie metody dodatku wzorców zamiast wykorzystania matrycowych materiałów odniesienia.
14. Brak sprawdzania możliwości występowania interferencji (efektów matrycowych), ogólnie mówiąc brak kalibracji metody.
15. Złe ustalone kryteria bieżącej kontroli jakości i kryteria akceptacji wyników analizy.
16. Nieprawidłowe, lub ich częsty brak, kryteria upoważnienia personelu do wykonywania badań określoną metodą.
17. Brak zabezpieczenia spójności pomiarowej podczas walidacji.
18. Zbyt ograniczona weryfikacja metod znormalizowanych.

7. LITERATURA

1. Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods - NATA Technical Note 17 – March 2012.
2. Podręcznik obliczania niepewności pomiaru w laboratoriach środowiskowych. Biuletyn Informacyjny Klubu POLLAB Nr 2/51/2008.
3. Wyrażanie niepewności pomiaru analitycznego. Biuletyn Informacyjny Klubu POLLAB Nr 2/37/2002 (tłumaczenie EURACHEM/CITAC Guide). Gotowe jest już trzecie wydanie tego przewodnika, przygotowane przez EURACHEM w 2011 r.
4. Niepewność pomiaru w badaniach. Biuletyn Informacyjny Klubu POLLAB Nr 2/39/2003 (tłumaczenie EUROLAB TR No. 1/2002).
5. Niepewność pomiaru raz jeszcze: Różne podejścia do szacowania niepewności. Biuletyn Informacyjny Klubu POLLAB Nr 1/48/2007 (tłumaczenie EUROLAB TR No. 1/2007).

Podejście laboratorium do zapewnienia miarodajności wyników okiem auditora

Oczekiwaną cechą wyników pomiarów jest ich miarodajność, czyli spełnienie oczekiwań klienta odnośnie zaufania do otrzymanych wyników oraz ich wykorzystania do przewidywanego celu. Potwierdzeniem miarodajności wyników jest ich wiarygodność, użyteczność i rzetelność,

W celu potwierdzenia kompetencji laboratorium do wydawania miarodajnych wyników, auditor poszukuje różnych informacji, wynikających między innymi z wymagań normy PN-EN ISO/IEC 17025. Celem wystąpienia jest przedstawienie wybranych tropów poszukiwania odnośnych informacji przez auditora. W wystąpieniu przedstawiono wybrane aspekty oceny laboratorium i przykładowe informacje, które mogą stanowić właściwe potwierdzenie kompetencji laboratorium w tym zakresie.

1. WPROWADZENIE

Zgodnie ze „Słownikiem języka polskiego” (PWN) miarodajny, to taki na którym można się oprzeć, polegać, któremu można wierzyć; kompetentny, właściwy, pewny. Inne źródła podają kolejny zestaw określeń terminu „miarodajny”: dający gwarancję pewności, zasługujący na wiarę, zaufanie, pewny, sprawdzony, wiarygodny. Natomiast słownik synonimów podaje następujące określenia: pewny, sprawdzony, wiarygodny, właściwy.

Termin „miarodajny” jest również stosowany w odniesieniu do wyników pomiarów i niesie za sobą oczekiwanie, że wyniki te budzą zaufanie, są właściwe do zakresu ich wykorzystania i są wynikami, do których można mieć zaufanie. Innymi słowy, wyniki miarodajne niosą za sobą informację, do której można mieć dostateczne zaufanie.

Mając na uwadze wyżej przywołany opis terminu „miarodajny” i przekładając to na wymagania, jakie stawiamy miarodajnym wynikom, można oczekiwać, że wynik miarodajny to taki który jest:

- wiarygodny, czyli podany z określoną niepewnością;
- użyteczny, czyli przydatny do danego celu;
- rzetelny, czyli uzyskany w warunkach spełniających wymagania dobrej praktyki laboratoryjnej.

2. MIARODAJNOŚĆ WYNIKÓW POMIARÓW

Podstawowym zadaniem laboratoriów pomiarowych (badawczych i wzorcujących) jest pozyskanie informacji o właściwościach badanego obiektu. Konsekwencją błędnych wyników

jest dezinformacja, a tym samym ryzyko podejmowania błędnych decyzji. Z tego względu niezmiernie ważny jest dobór odpowiedniej procedury pomiarowej oraz ocena na ile stosowana procedura jest odpowiednio do założonego celu.

Celem prowadzenia pomiarów jest uzyskiwanie wiarygodnych wyników, a ten cel może być spełniony wtedy, gdy stosowana procedura analityczna została poddana procesowi walidacji. Jednym z nadrzędnych zadań w ramach oceny pracy laboratorium przez audytora w związku z tym szczegółowa analiza walidacji procedury badawczej lub potwierdzenie, że dana procedura stosowana w laboratorium spełnia wymagania przewidywane do danego zastosowania. W praktyce oznacza to konieczność szczegółowego zdefiniowania celu prowadzonych badań, rodzaju próbki oraz wpływu różnych parametrów na uzyskiwane wyniki.

Trop 1: auditor ocenia sposób realizacji ustalania z klientem zakresu badań (rodzaj obiektu, cel badań)

Trudno jest przecenić, jak bardzo istotne są informacje uzyskane w procesie walidacji lub w ramach potwierdzania, czy dana procedura jest przydatna do zamierzonego zastosowania. Walidacja lub potwierdzenie, to procesy, które pozwalają na wykazanie, że dana procedura pomiarowa nadaje się do przewidywanego celu. Przeprowadzenie walidacji / potwierdzenia powinno zapewnić, że zastosowana metoda oraz warunki pomiarowe są właściwe. Poza oceną typowych parametrów walidacyjnych (dokładność, precyzja, selektywność, zakres roboczy, granica oznaczalności), ważnym parametrem dla oceny miarodajności wyników jest odporność metody, czyli wpływ niewielkich zmian na stabilność uzyskiwanych wyników. Auditor z pewnością będzie zainteresowany oceną wyników uzyskiwanych w różnych warunkach. Przykładowo, jeśli dany rodzaj pomiarów jest wykonywany przez kilku analityków, auditor będzie poszukiwał informacji odnośnie oceny wyników uzyskanych dla tej samej próbki przez dwóch analityków. Podobnie, jeśli do odważania próbki mogą być wykorzystywane dwie wagi, lub do pobierania roztworu różne egzemplarze pipety, auditor będzie poszukiwał informacji o tym, na ile wpływa to na niepewność złożoną wyniku końcowego.

Trop 2: auditor ocenia odporność metody na drobne zmiany w realizacji procedury pomiarowej

Zadaniem analityka jest przeprowadzenie serii pomiarów umożliwiających wyznaczenie istotnych dla danego zadania parametrów walidacyjnych, a następnie ocena, czy wybrana procedura pomiarowa, zastosowana w danych warunkach laboratoryjnych, dla przewidywanego rodzaju obiektów (próbek) spełnia wcześniej określone wymagania. Nie oznacza to, że zawsze konieczne jest wyznaczanie wszystkich parametrów. Należy skupić się na tych, które mają istotne znaczenie dla danego zadania. Ważne jest przy tym uwzględnienie całego procesu pomiarowego, uwzględniając przy tym przygotowanie próbki, sposób wzorcowania przyrządu pomiarowego, pomiar oraz algorytm stosowany do obliczania wyniku. Istotne jest również przeprowadzenie analizy ryzyka popełnienia błędów i zaprojektowanie procesu walidacji zasadnie do celu wykorzystania wyników. Walidacja powinna być przeprowadzona w warunkach, jakie są stosowane na co dzień w laboratorium oraz dla próbek o cechach jak najbardziej zbliżonych do cech (skład ilościowy i jakościowy) badanych obiektów.

Trop 3: auditor ocenia parametry walidacyjne stosowanej procedury pomiarowej

Walidacja / potwierdzenie, powinny być przeprowadzone dla całego przewidywanego zakresu stosowania danej procedury pomiarowej. Należy przy tym uwzględnić wszystkie etapy procedury analitycznej; cały, przewidywany zakres stężeń oznaczanego składnika (zakres zmienności zawartości); oraz przewidywany zakres zmienności składników matrycy (np. zmienna zawartość substancji organicznych w glebie, zmienna zawartość tłuszczu w mleku, zmienna zawartość cukru w owocach).

Trop 4: auditor ocenia zgodność cech obiektów stosowanych przy walidacji / potwierdzeniu, z cechami badanych obiektów (próbek)

Istotną cechą miarodajnego wyniku jest przypisana mu niepewność. Wynik pomiaru jest jedynie przybliżeniem (estymatą) wartości wielkości mierzonej, stąd dla każdego wyniku należy wyznaczyć niepewność wynikająca z losowości oraz z występowania efektów systematycznych. Wynik wiarygodny, to taki dla którego określony jest przedział, w którym z określonym prawdopodobieństwem znajduje się wielkość mierzona. Pomiar prowadzone w różnych laboratoriach mogą charakteryzować się różną niepewnością. Jeśli jednak, w każdym przypadku wartość niepewności będzie wyznaczona zgodnie z zasadami oraz przy uwzględnieniu wszystkich istotnych składowych niepewności, wyniki będzie można uznać za wiarygodne.

Warto w tym miejscu zastanowić się, czy wynik wiarygodny jest zawsze użyteczny? W tym celu należy odwołać się do celu prowadzenia pomiarów i celu wykorzystania wyników pomiarów. Wynik wraz z przypisaną niepewnością powinien być użyteczny do przewidywanego wykorzystania. Spełnienie warunku użyteczności wyniku jest ściśle związane z właściwym określeniem dopuszczalnej niepewności wyniku pomiaru, jako granicznej wartości, przy której wyniki pomiaru może być podstawą do oceny wyrobu lub do podejmowania decyzji. Przy zbyt dużej niepewności ryzyko błędnej oceny (błędnej decyzji) może być na tyle duże, że ze względu na konsekwencje i/lub koszty takiej oceny, wynik pomiaru może być bezużyteczny.

Jedynie wyniki wiarygodne i użyteczne mogą być podstawą wniosku w właściwym wykonaniu danego wyrobu, o właściwym przebiegu procesu lub przy weryfikacji hipotez naukowych.

Trop 5: auditor ocenia kompletność budżetu niepewności: warunkiem uzyskania wiarygodnych wyników jest wnikliwa ocena składowych niepewności

Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17025, (p. 5.9.1) „Laboratorium powinno mieć procedury sterowania jakością w celu monitorowania miarodajności podejmowanych badań i wzorcowań”. Oznacza to, że nie jest wystarczające jednorazowe przeprowadzenie walidacji lub potwierdzenia parametrów wybranej procedury pomiarowej, konieczny jest nieustają-

cy nadzór nad jakością uzyskiwanych wyników. Zakres nadzoru nad jakością wyników, czyli rodzaj wskaźników oraz częstotliwość ich sprawdzania zależy przede wszystkim od rodzaju prowadzonych badań. Sterowanie jakością może odbywać się na dwóch płaszczyznach: jako działania wewnętrzne lub zewnętrzne. Wewnętrzne sterowanie jakością obejmuje ocenę wyników uzyskanych w laboratorium w trakcie prowadzenia pomiarów, w ramach których badane są próbki przeznaczone do kontroli jakości. Ważne jest aby pomiary były prowadzone w typowych warunkach laboratoryjnych. Do prowadzenia kontroli jakości wyników można stosować próbki ślepe (kontrola ewentualnego zanieczyszczenia odczynników), wzorce (kontrola poprawności działania układu pomiarowego) lub próbki kontrolne (kontrola stabilności procedury pomiarowej). Do oceny jakości wyników stosuje się różne wskaźniki: (i) badanie odzysku do oceny obciążenia procedury pomiarowej (ii) odchylenie standardowe do oceny precyzji pomiarów; (iii) różnica między wynikami dla próbki dzielonej do oceny odporności procedury pomiarowej.

W celu oceny kompetencji laboratorium do wydawania miarodajnych wyników auditor może poszukiwać informacji odnośnie programu wewnętrznego sterowania jakością dla danego rodzaju badania, co obejmuje wybór techniki pomiarowej oraz rodzaju próbki kontrolnej. Auditor ocenia przede wszystkim scenariusz sterowania jakością, w tym rodzaj stosowanej próbki kontrolnej (zbieżność jej cech z cechami badanych obiektów) oraz częstotliwość sprawdzeń. W przypadku gdy wynik pomiar dla próbki kontrolnej spełnia przyjęte wcześniej kryteria, uznaje się, że wyniki uzyskane dla badanych obiektów są rzetelne.

Trop 6: auditor ocenia scenariusz wewnętrznej kontroli jakości

Poza stosowaniem narzędzi wewnętrznej kontroli jakości, udział z porównaniami międzylaboratoryjnych jest niezmiernie ważnym narzędziem w obszarze sterowania jakością. Niezmiernie istotnym kryterium jest rodzaj stosowanych obiektów. W tym miejscu ponownie warto podkreślić, że idealnym obiektem są próbki jak najbardziej zbliżone pod względem ich istotnych cech do badanych w laboratorium obiektów. W związku z tym ocena uzyskanych wyników powinna również obejmować analizę tego, na ile uzyskane wyniki odzwierciedlają typowe warunki w laboratorium.

Trop 7: auditor ocenia wyniki badań biegłości / porównań międzylaboratoryjnych

3. PODSUMOWANIE

Ocena kompetencji laboratorium i potwierdzenie możliwości wydania miarodajnych wyników wymaga zebrania różnorodnych dowodów potwierdzających wiedzę i kompetencję pracowników. Dowody te powinny obejmować ocenę procesu przeglądu zlecenia (cel prowadzonych badań oraz rodzaj próbek), ocenę parametrów walidacyjnych (ich dobór oraz zakres walidacji), ocenę budżetu niepewności (uwzględnienie istotnych składowych), oraz ocenę scenariusza sterowania jakością (uwzględniając wewnętrzne i zewnętrzne sterowanie jakością).

Piotr Konieczka
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

Dokumentowanie spójności pomiarowej – potwierdzenie miarodajności

Podstawowymi i niezbędnymi parametrami, które charakteryzują wynik analityczny są spójność pomiarowa i niepewność. Spójność pomiarowa to cecha pomiaru, która pozwala na porównywanie wyników uzyskiwanych w różnych miejscach, o różnym czasie i za pomocą różnych procedur. Aby jedyną przyczyną różnic w wynikach była faktyczna różnica zawartości analitu w próbkach a nie różnica spowodowana zmiennymi warunkami przeprowadzenia pomiarów, każdy z poszczególnych wyników analizy musi być spójny z przyjętym wzorcem. Ze względów praktycznych, w celu zapewnienia spójności pomiarowej niezbędne jest dysponowanie odpowiednim „systemem zachowania spójności”. System taki składa się z udokumentowanych odniesień odpowiednich wzorców w stosunku do tzw. „wzorca nadrzędnego”. W wystąpieniu zostaną omówione podstawowe zagadnienia związane z ideą osiągnięcia, zachowania i dokumentowania spójności pomiarowej

1. WPROWADZENIE

Wyniki pomiarów analitycznych stanowią swego rodzaju „produkt” pracy chemika-analityka. Jak od każdego z wytwarzanych produktów także i od wyniku analitycznego wymagana jest odpowiednia jakość. Dodatkowo w przypadku jakości wyniku pomiaru analitycznego występuje swego rodzaju skumulowany wymóg jakości: jakość każdego z produktów jest określana jako wynik porównania wartości otrzymanej wskutek przeprowadzonego pomiaru z wartością odniesienia, którą jest wartość normowana czy też oczekiwana. Aby zatem wynik uzyskany w związku z przeprowadzonym pomiarem był porównywalny (miarodajny, rzetelny) z wartością odniesienia musi być udokumentowana i zachowana jego jakość i to jego wysoka jakość.

Zapewnienie spójności pomiarowej, a co za tym idzie zapewnienie miarodajności pomiarów, jest tym elementem chemii analitycznej, na który obecnie kładziony jest szczególnie duży nacisk. Dlatego też pojęcia „spójność pomiarowa” i nierozdzielnie z nią związana „niepewność” stanowią dwa kluczowe zagadnienia we współczesnej metrologii w dziedzinie chemii analitycznej.

2. SPÓJNOŚĆ POMIAROWA

Spójność pomiarowa jest definiowana jako: „właściwość wyniku pomiaru lub wzorca jednostki miary polegająca na tym, że można je powiązać z określonymi odniesieniami (na ogół

z wzorcami państwowymi lub międzynarodowymi jednostkami miary) za pośrednictwem nieprzerwanego łańcucha porównań, z których wszystkie charakteryzują się określoną niepewnością” [1].

W celu uzyskania pełnego i poprawnego obrazu, spójność pomiarowa powinna być rozpatrywana w czterech aspektach:

- spójność pomiarowa wyników pomiarów analitycznych jako właściwość uzyskanych wyników (ich wartości) odniesiona do wartości dla określonych materiałów odniesienia przez nierozzerwany łańcuch porównań, dla których to wartości oszacowane są niepewności związane z odpowiednimi materiałami odniesienia (certyfikacja, historia ich produkcji),
- spójność pomiarowa stosowanych wzorców, czyli właściwość wartości wzorców, która może być powiązana z materiałami odniesienia przez nierozzerwany łańcuch porównań wszystkich niepewności związanych z materiałami odniesienia oraz udokumentowanej historii ich produkcji (w której znaczące cechy, takie jak: jednorodność, trwałość, pochodzenie, muszą być jasno przedstawione),
- spójność pomiarowa przyrządu pomiarowego, a więc szczegółowa i aktualna historia pracy przyrządu pomiarowego zawierająca opisy instalacji, awarii, godzin pracy, obróbki próbek i innych parametrów związanych z konkretnym przyrządem, ze specjalnym naciskiem na utrzymanie, kalibrację i naprawy,
- spójność pomiarowa procedur analitycznych, czyli możliwość otrzymywania spójnych wyników po poprawnym procesie walidacji całego toku postępowania analitycznego.

Ideą spójności pomiarowej jest stworzenie możliwości porównywania wyników pomiarów uzyskanych w różnych miejscach, warunkach i czasie. Wyniki te mogą być porównywane jedynie wtedy, gdy w stosunku do każdego z nich została udowodniona jego spójność.

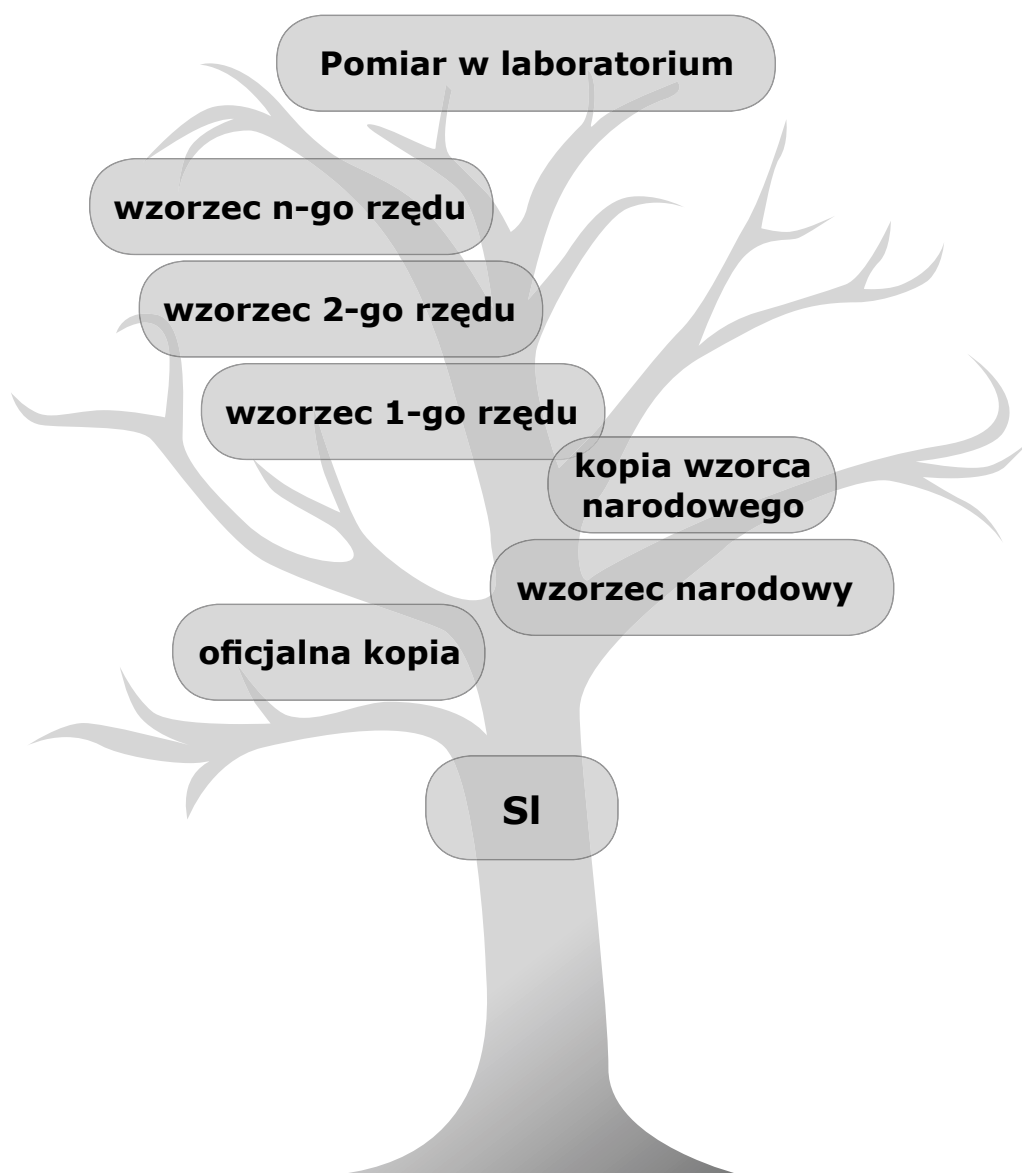
Schematycznie ideę spójności pomiarowej przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1: Idea spójności pomiarowej [2]

Wnioskowanie na temat np.: stanu elementu środowiska w oparciu o uzyskane wyniki pomiarów analitycznych dla danego analitu (zanieczyszczenia) może być przeprowadzone w sposób miarodajny jedynie wtedy, gdy każdy z wykorzystywanych wyników jest spójny. W przeciwnym wypadku różnica otrzymanych wyników nie musi być spowodowana jedynie rzeczywistymi różnicami w poziomach zanieczyszczenia, lecz różnicami spowodowanymi niemiardajnością otrzymanych wyników.

Zapewnienie spójności pomiarowej wymaga porównywania wartości uzyskanego wyniku z wartościami reprezentowanymi przez wzorce, materiały odniesienia, uzyskane przy zastosowaniu procedury odniesienia. Należy przy tym pamiętać, że spójność to porównywanie wartości tych samych wielkości np.: wartości pomiaru masy z wartością masy przypisaną do odważnika wzorcowego, wartości pomiaru objętości z wartością objętości przypisaną do skalibrowanego naczynia pomiarowego. Taki łańcuch powiązań (nieprzerwany) jest podobny do drzewa genealogicznego, w którym wzorcem nadrzędnym jest „najstarszy przodek”. To porównanie przedstawiono schematycznie na Rysunku 2.



Rysunek 2: „Genealogiczna” struktura wzorców w nieprzerwanym łańcuchu porównań przy wyznaczaniu spójności pomiarowej

Na metodologię wyznaczenia spójności pomiarowej składają się następujące etapy:

- stwierdzenie – najłatwiejszy z etapów, którego konsekwencjami są etapy kolejne,
- wyznaczenie – śledzenie nieprzerwanych łańcuchów powiązań każdego ze zmierzonych parametrów z wartościami reprezentowanymi przez wzorce, materiały odniesienia czy procedury odniesienia; należy dodać, że w przypadku pomiarów pośrednich takich wielkości jest kilka – gdyż wynik pomiaru jest funkcją parametrów mierzonych i dla każdego z nich należy wyznaczyć spójność,
- udokumentowanie – zebranie wszelkiego rodzaju certyfikatów, świadectw wzorcowań itp. w celu „udowodnienia” i poświadczenia spójności uzyskiwanego wyniku pomiaru.

3. PODSUMOWANIE

Dokumentowanie spójności pomiarowej to niezbędny warunek uzyskania miarodajnych wyników pomiarów. Tylko porównanie otrzymanego wyniku z wzorcem najwyższego rzędu i otrzymanie pozytywnych wniosków z tego porównania, czyli zgodności wyniku pomiaru z wartością przypisaną do wzorca, udowadnia jakość otrzymanej wartości. Z tego to powodu koniecznością staje się dysponowanie wzorcami, materiałami odniesienia o udokumentowanej spójności w trakcie procesu walidacji procedury analitycznej oraz okresowa kontrola wszelkiego rodzaju wykorzystywanej aparatury pomiarowej. W przypadku zdecydowanej większości pomiarów, dokumentowanie spójności pomiarowej dotyczy szerokiego spektrum wykorzystywanego sprzętu oraz stosowanych substancji wzorcowych. W tym celu niezbędnym staje się zrozumienie istoty i idei spójności pomiarowej.

4. LITERATURA

- [1]. Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM), Przewodnik PKN-ISO/IEC Guide 99:2010.
- [2]. P. Konieczka, J. Namieśnik: „Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory: A Practical Approach”, Boca Raton; London; New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009.

Andrzej Hantz
RADWAG WAGI ELEKTRONICZNE
Laboratorium Pomiarowe

Dokładność pomiaru, a dokładność przyrządu pomiarowego na przykładzie pomiaru masy w laboratorium przy zastosowaniu wagi elektronicznej

Referat porusza zagadnienia dotyczące różnicy w definicji dokładności pomiaru, a dokładności przyrządu pomiarowego. W referacie przedstawiono różnicę w w/w pojęciach oraz przedstawiono czynniki, jakie wpływają na dokładność pomiaru i dokładność wskazania przyrządu pomiarowego. Zwrócono również uwagę na sposób doboru urządzenia do oczekiwanej dokładności pomiaru. Referat wskazuje również czynniki negatywne wpływające na dokładność pomiaru oraz sposoby ich eliminacji.

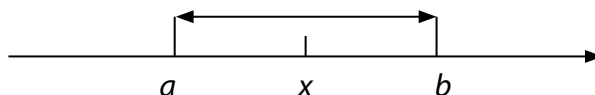
1. WPROWADZENIE

... „w przyrodzie nie ma pomiarów dokładnych”... z tak postawioną tezą zgodzą się chyba wszyscy, którzy mają do czynienia z jakimikolwiek pomiarami – zaczynając od pomiarów wykonywanych przez dzieci w najmłodszych klasach szkoły podstawowej, poprzez wszelkie pomiary „domowe” i przemysłowe, a kończąc na zaawansowanych pomiarach w ośrodkach naukowych i badawczych.

Możliwości funkcjonalne oraz automatyzm współczesnych przyrządów pomiarowych dają złudne wrażenie, że oferowane dokładności pomiaru są gwarantowane. Takie podejście nie uwzględnia ryzyka błędnych pomiarów, wówczas gdy w procesie pomiarowym pojawiają się czynniki zakłócające. Wielkość tych niezamierzonych zmian jest dostrzegalna tylko w przypadku przyrządów o wysokich rozdzielczościach. Stąd wynika praktyczna wskazówka, że nawet jeżeli takie zmiany wystąpią to nie są rejestrowane przez urządzenia o niskich rozdzielczościach. Można stwierdzić, że w przypadku pomiaru tej samej wielkości np. pomiaru masy, nie ma dwóch identycznych procesów pomiarowych ponieważ korzystamy z różnych modeli urządzeń, występują inne dynamiki zmian warunków zewnętrznych, ważymy różne próbki, nasze urządzenia mają różny poziom stabilności własnych parametrów. Z tego też względu należy kontrolować ich wag, aby analizy wykonywane w laboratoriach cechowała wysoka dokładność, wysoka jakość, a tym samym niski poziom ryzyka.

2. BŁĄD, PRECYZJA, POWTARZALNOŚĆ, DOKŁADNOŚĆ – PODSTAWOWE TERMINY ZWIĄZANE Z POMIAREM

Czym jest pomiar? Według definicji 2.1 Międzynarodowego Słownika Metrologii (PKN-ISO/IEC Guide 99:2012) pomiar jest to proces doświadczalnego wyznaczenia jednej lub więcej



Rysunek 1: Wynik pomiaru przedstawiony w postaci przedziału na osi liczbowej

wartości wielkości, które w zasadny sposób mogą być przyporządkowane wielkości. Według starej definicji tegoż samego Słownika (VIM 1993) pomiar to zbiór operacji mających na celu wyznaczenie wartości wielkości. Procesowi pomiarowemu zazwyczaj towarzyszą zakłócenia o różnym charakterze co powoduje, że prawdziwa wartość wielkości mierzonej nie jest do końca znana.

Aby oddać w pełni istotę pomiaru można posłużyć się definicją pomiaru zawartą w publikacji J. Piotrowskiego *Podstawy miernictwa*, gdzie „pomiar nazywamy czynności, po których wykonaniu możemy stwierdzić, że w chwili pomiaru dokonanego w określonych warunkach, przy zastosowaniu takich to środków i wykonaniu takich to czynności, wielkość mierzona X miała wartość $a \leq x \leq b$ ”. Z definicji tej możemy jasno odczytać, że wynik pomiaru ma postać przedziału, który możemy przedstawić na osi liczbowej.

Problemem jest jednak wyznaczenie granic tego przedziału. Możemy też tutaj rozpocząć rozważania dotyczące dokładności tegoż pomiaru.

Czym jest błąd pomiaru? Błąd pomiaru jest to wartość wielkości zmierzona minus wartość wielkości odniesienia. Międzynarodowy Słownik Metrologiczny charakteryzuje nam cztery podstawowe definicje błędów:

- błąd pomiaru systematyczny składnik błędu pomiaru, który przy powtarzaniu pomiarów pozostaje stały lub zmienia się w przewidywany sposób. Wynika z niedoskonałości przyrządów i metod pomiarowych. Błędy systematyczne, w uzasadnionych przypadkach, należy uwzględniać wprowadzając poprawkę do wyniku;
- błąd pomiaru przypadkowy składnik błędu pomiaru, który w powtarzalnych pomiarach zmienia się w sposób nieprzewidywalny. Błąd przypadkowy wynika z różnych przypadkowych czynników (np. wahania temperatury, ruch powietrza w pobliżu przyrządu pomiarowego). Niepowtarzalność wyników pomiaru tej samej wielkości jest efektem błędu przypadkowego;
- błąd pomiaru w punkcie kontrolnym – błąd pomiaru, przyrządu pomiarowego lub układu pomiarowego przy określonej wartości wielkości zmierzonej;
- błąd w zerze – błąd pomiaru w punkcie kontrolnym, kiedy określona zmierzona wartość wielkości jest równa zero.

Mówiąc o błędzie pomiaru nie można zapominać o niepewności związanej z jego wyznaczeniem (czyli niepewnością pomiaru) Niepewność pomiaru jest to nieujemny parametr charakteryzujący rozproszenie wartości wielkości przyporządkowany do menzurandu obliczony na podstawie uzyskanej informacji.

Czym jest precyzja pomiaru? Według definicji 2.15 Międzynarodowego Słownika Metrologii, precyzja pomiaru jest to zbieżność zachodząca pomiędzy wskazaniem lub wartościami wielkości zmierzonymi otrzymanymi przy powtarzaniu pomiarów na tym samym lub podobnych obiektach w określonych warunkach.

Precyzja pomiaru jest zazwyczaj wyrażana liczbowo za pomocą miar nieprecyzji, takich jak odchylenie standardowe, wariancja lub współczynnik wariancji w określonych warunkach pomiaru. Określone warunki można rozumieć jako, np. warunki powtarzalności pomiaru czyli warunek pomiaru, spośród zbioru warunków, który to zbiór obejmuje tę samą procedurę pomiarową, tego samego wykonawcę pomiaru, ten sam układ pomiarowy, te same warunki użytkowania, to samo miejsce, i pomiary powtarzane na tym samym lub podobnych obiektach w krótkim czasie.

Precyzja pomiaru jest wykorzystywana do definiowania powtarzalności pomiaru, precyzji pośredniej pomiaru i odtwarzalności pomiaru.

Czym jest powtarzalność? Na podstawie definicji, powtarzalność jest to precyzja pomiaru w warunkach powtarzalności pomiaru. Według starej definicji powtarzalność jest to stopień zgodności wyników kolejnych pomiarów tej samej wielkości mierzonej, wykonywanych w tych samych warunkach pomiarowych (warunkach powtarzalności). Powtarzalność, wyrażana ilościowo za pomocą charakterystyk rozrzutu wyników (najczęściej odchylenie standardowe lub rozstęp) jest, obok błędu systematycznego, drugim ważnym parametrem metrologicznym każdego przyrządu pomiarowego.

Czym jest dokładność? Według definicji 2.13 przytaczanego już wcześniej najnowszego Międzynarodowego Słownika Metrologii, dokładność (pomiaru) jest to zależność zachodząca pomiędzy wielkością zmierzoną, a wartością wielkości prawdziwą menzurandu (menzurand – wielkość, która ma być zmierzona).

Warto tutaj zauważyć, że Słownik Metrologii zwraca uwagę na to, że pojęcie „dokładności pomiaru” nie oznacza wielkości i nie jest wyrażane wartością liczbową wielkości. O pomiarze mówi się, że jest on bardziej dokładny, gdy występujący przy nim błąd pomiaru jest mniejszy. Zatem, jeśli przyjąć, że dokładność pomiaru ma charakter jakościowy (co wyraźnie zaznaczono w starym Międzynarodowym Słowniku Metrologii) można ją określać jako dużą, małą, wysoka, niska, większa, mniejsza, czy wyższa i niższa. Nie można jej wprost przyporządkować wartości liczbowej. Wielu producentów wyposażenia pomiarowego bardzo często jednak przypisuje wartość liczbową parametrowi charakteryzującemu przyrząd pomiarowy jakim jest dokładność.

Analizując definicję dokładności można mieć jednak wątpliwość co do jednoznacznego stwierdzenia, że pomiar jest bardziej, czy mniej dokładny. Wydaje się jednak niezbędne, aby temu parametrowi przypisać konkretne wartości liczbowe, aby możliwa była ocena stopnia zgodności wyniku pomiaru z wartością rzeczywistą.

3. DOKŁADNOŚĆ POMIARU, A DOKŁADNOŚĆ ODCZYTU PRZYRZĄDU POMIAROWEGO

Mówiąc o dokładności pomiaru możemy częściej usłyszeć lub zauważyć w kartach katalogowych różnych przyrządów pomiarowych pojęcie *niedokładność pomiaru*. W Międzynarodowym Słowniku Metrologii, jak już wcześniej pisano, zdefiniowano jedynie pojęcie dokładności pomiaru. Opierając się na definicji dokładności, można przyjąć definicję niedokładności pomiaru jako stopień niezgodności wyniku pomiaru z wartością rzeczywistą wielkości mierzonej. Między wynikiem pomiaru i wartością prawdziwą wielkości mierzonej występuje niezgodność. Stopień tej niezgodności szacuje się wyznaczając odpowiednie wskaźniki.

W normie PN-71/N-02050 dotyczącej metrologii możemy znaleźć definicję niedokładności pomiaru, która mówi nam, że „niedokładność pomiaru – niedokładność wyrażona przez zespół błędów granicznych, zawierający wszystkie błędy systematyczne oraz graniczne błędy przypadkowe”.

Definicja jest uzupełniona bardzo istotnym wyjaśnieniem, że „jeżeli wszystkie błędy systematyczne zostały wyeliminowane, to niedokładność staje się równa niepewności pomiaru. W tej definicji określono wskaźniki, które wykorzystuje się do ustalenia granic niedokładności różnych pomiarów. Trzeba jednak zauważyć, że niepewność pomiaru użyta w tej definicji miała węższy zakres znaczeniowy niż obecnie w Międzynarodowym Słowniku Metrologii.

Analizując pobieżnie te pojęcia możemy jednak stwierdzić, że o dokładności lub niedokładności pomiaru wnioskuje się na podstawie niepewności pomiaru (obecnie) lub błędów granicznych dopuszczalnych (dawniej). Zatem możemy przypisać wartość liczbową parametru dokładności, co znacznie uprości nam przedstawienie zależności pomiędzy dokładnością pomiaru, a dokładnością odczytu przyrządu pomiarowego.

W codziennej pracy laboratorium, izby pomiarowej lub hali produkcyjnej, często możemy spotkać się z pojęciem *dokładność odczytu* w odniesieniu do przyrządu pomiarowego. W literaturze z tym pojęciem też możemy się spotkać lecz trudno znaleźć definicję dokładności odczytu. Wszyscy użytkownicy przyrządów pomiarowych będą jednak przypisywać dokładność odczytu bezpośrednio do działki elementarnej przyrządu pomiarowego.

Obecnie obowiązujący Międzynarodowy Słownik Metrologii nie podaje nam jasnej definicji działki elementarnej. Możemy ją jednak znaleźć w starym wydaniu z roku 1993, gdzie w definicji 4.20 przeczytamy, że działka elementarna jest to część podziałki zawarta między dowolnymi dwoma kolejnymi wskazaniem. Słowo „kolejnymi” jest tutaj bardzo istotne z punktu definicji.

W normie PN-EN 45501 dotyczącej nieautomatycznych urządzeń ważących, w punkcie T.3.2.2 możemy znaleźć już definicję działki elementarnej konkretnego przyrządu pomiarowego jakim jest w tym przypadku waga. Działka elementarna (oznaczana d) jest to wyrażona w jednostkach masy wartość:

- różnicy między wartościami odpowiadającymi dwóm sąsiednim wskazaniom podziałki, przy wskazaniu analogowym, lub
- różnicy między wartościami dwóch kolejnych wskazań, przy wskazaniu cyfrowym.

Te dwa pojęcia, charakteryzujące zarówno proces pomiarowy jak i przyrząd pomiarowy są bardzo często mylone przez użytkowników.

Zasadniczy błąd większości użytkowników to przekonanie, że należy zakupić przyrząd pomiarowy np. wagę elektroniczną z działką elementarną $d = 0,01$ mg dla procesu pomiarowego, w którym wymagana jest dokładność pomiaru na poziomie 0,01 mg.

Jak wspomniano wcześniej trudno jest, w zgodzie z definicją, oszacowanie, czy stwierdzenie wręcz, czy nasz przyrząd pomiarowy spełnia określone wymagania. Z jednej strony mówimy o charakterze jakościowym definicji, z drugiej zaś mamy konkretne wymaganie. Tak jak wcześniej wspomniano, aby określić liczbowo parametr dokładności, możemy posłużyć się na niepewności związanej z danym pomiarem. Analizując budżet niepewności możemy dobrać odpowiedni przyrząd pomiarowy.

W procesie ważenia istotnymi parametrami wpływającymi na niepewność pomiaru są między innymi działka elementarna wagi, jej powtarzalność oraz błędy systematyczne.

Aby przedstawić zagadnienie posłużmy się przykładem. Załóżmy, że procedura badawcza wymaga od nas odważania 5 gram substancji z dokładnością 0,1 mg. W laboratorium mamy do dyspozycji wagę analityczną o następujących parametrach metrologicznych:

- obciążenie maksymalne Max 200 g,
- działka elementarna $d = 0,1$ mg
- powtarzalność wyrażona jako odchylenie standardowe $S_p = 0,1$ mg
- błąd wskazania wagi dla obciążenia 5 g $e_s = + 0,2$ mg
- niepewność rozszerzona wyznaczenia błędu wskazania $U = 0,2$ mg (współczynnik rozszerzenia podany w świadectwie wzorcowania $k = 2$).

Zanim rozpoczniemy ważenie, zastanówmy się, czy nasza waga spełnia wymagania dokładności. Jak wcześniej wspomniano, najczęściej popełnianym błędem jest przekonanie, że dokładność pomiaru i dokładność odczytu przyrządu pomiarowego są sobie równe (w zasadzie niektórzy twierdzą, że są tożsame).

Przeprowadźmy analizę niepewności pomiaru:

1. Pierwszym krokiem jest opisanie procesu ważenia równaniem, które zawiera wszystkie czynniki wpływające na pomiar:

$$m = m_0 + \delta m_1 + \delta m_2 + \delta m_3 + \delta m_4 \quad (1)$$

gdzie: m_0 – zważona masa

δm_1 – powtarzalność wagi

δm_2 – dokładność odczytu wagi /działka elementarna d wagi/

δm_3 – błąd pomiaru wagi

δm_4 – niepewność wyznaczenia błędu pomiaru wagi

2. Drugim punktem jest opisanie, na podstawie równania pomiaru, równania niepewności pomiaru:

$$u^2(m) = c_1 u^2(\delta m_1) + c_2 u^2(\delta m_2) + c_3 u^2(\delta m_3) + c_4 u^2(\delta m_4) \quad (2)$$

gdzie c_i są współczynnikami wrażliwości związanymi z estymatami m_i wielkości wejściowych, tzn. są pochodnymi cząstkowymi funkcji pomiaru f (równania pomiaru) względem m_i , obliczonych dla estymat m_i wielkości wejściowych $c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = 1$

3. Kolejnym punktem procesowania jest obliczenie poszczególnych niepewności wszystkich wielkości wejściowych

3.1 Zważona masa - m_0

Odważono na wadze naważkę 5 g. Wartość wskazania wagi zapisano: 5000 mg.

3.2 Powtarzalność wagi - δm_1

Na podstawie kilku serii wcześniej wykonanych pomiarów wyznaczono odchylenie standardowe, określone w charakterystyce metrologicznej wagi $S_p = 0,1$ mg.

3.3 Dokładność odczytu – δm_2

Działka elementarna wagi analitycznej $d = 0,1$ mg. Przyjmując składową niepewności typu B (zgodnie z procedurą wyznaczania niepewności pomiaru przedstawiona w Międzynarodowym Przewodniku Wyrażania Niepewności Pomiaru), niepewność związana z działką elementarną przyrządu obliczymy korzystając z równania:

$$u(\delta m_2) = \frac{d}{2\sqrt{3}} \quad (3)$$

Wartość otrzymanej niepewności wynosi 0,029 mg.

3.4 Błąd pomiaru wagi – δm_3

Świadectwo wzorcowania wagi analitycznej podaje wartość błędu pomiaru wagi e dla obciążenia $L = 5$ g, która wynosi 0,1 mg. Przyjmując standardową składową niepewności typu B niepewność obliczymy korzystając z równania:

$$u(\delta m_3) = \frac{e}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

Wartość otrzymanej niepewności wynosi 0,058 mg.

3.5 Niepewność wyznaczenia błędu pomiaru – δm_4

Świadectwo wzorcowania wagi analitycznej podaje wartość niepewności wyznaczenia błędu pomiaru wagi. Niepewność rozszerzona U wyznaczenia błędu dla obciążenia $L = 5$ g wynosi 0,2 mg. Współczynnik rozszerzenia $k = 2$. Ponieważ w świadectwie wzorcowania mamy podaną wartość niepewności rozszerzoną U , a w dalszej analizie będzie nam potrzebna niepewność standardowa u , wartość niepewności obliczymy z równania:

$$u(\delta m_4) = \frac{U}{k} \quad (5)$$

Wartość otrzymanej niepewności wynosi 0,1 mg.

Po wyznaczeniu wszystkich niepewności składowych możemy wszystkie otrzymane wyniki opisać w tabeli budżetu niepewności:

Tabela 1: Budżet niepewności pomiaru masy

Symbol wielkości	Estymaty wielkości	Niepewność standardowa	Współczynnik wrażliwości	Udział w niepewności
A	B	C	D	E = C · D
m_0	5000 mg			
δm_1	0 mg	0,1 mg	1	0,1 mg
δm_2	0 mg	0,029 mg	1	0,029 mg
δm_3	0 mg	0,058 mg	1	0,058 mg
δm_4	0 mg	0,1 mg	1	0,1 mg
m	5000 mg	Niepewność złożona		0,16 mg

Niepewność złożona wyznaczona została z równania:

$$u = \sqrt{\delta m_1^2 + \delta m_2^2 + \delta m_3^2 + \delta m_4^2} \quad (6)$$

W wyniku obliczeń otrzymano wartość niepewności złożonej $u = 0,16$ mg.

Przyjmując poziom współczynnik rozszerzenia $k = 2$ odpowiadający poziomowi ufności około 95,5 % obliczymy wartość niepewności rozszerzonej korzystając z równania:

$$U = k \cdot u \quad (7)$$

W wyniku obliczeń otrzymano wartość niepewności rozszerzonej $U = 0,32$ mg.

3.6 Wynik pomiaru

Zważona masa 5 g (5000 mg) jest obarczona niepewnością 0,32 mg. Tak więc wynik pomiaru możemy przedstawić:

$$m = m_0 \pm U(m) \quad (8)$$

czyli odważona masa $m = 5000 \text{ mg} \pm 0,32 \text{ mg}$. Chcąc zaokrąglić otrzymany wynik do wartości działki elementarnej otrzymamy $m = (5000 \pm 0,4) \text{ mg}$. Warto tutaj zauważyć, że niepewność powinniśmy zaokrąglić zawsze w górę, co jest niezgodne z zasadami matematycznymi. Jednak zaokrąglenie w przypadku niepewności zgodnie z zasadami matematycznymi może doprowadzić do niedoszacowania niepewności.

Wracając do założeń dokładności pomiaru masy dla określonej procedury badawczej możemy zauważyć, że wartość otrzymanej niepewności rozszerzonej, którą wyrazimy dokładność pomiaru, przekracza określoną w procedurze dokładność $0,1 \text{ mg}$.

Przykład pokazał nam w jaki sposób sprawdzić wymaganą dokładność pomiaru przy wykorzystaniu wyznaczonej niepewności pomiaru.

Wykonując obliczenia symulacyjne do omawianego przykładu możemy pokazać w jaki sposób dobrać odpowiednie urządzenie do wymaganej dokładności pomiaru.

Przeprowadzono obliczenia z wykorzystaniem wyników pomiarów wzorcowania dla wag z działkami elementarnymi odpowiednio $d = 0,01 \text{ mg}$ i $d = 0,001 \text{ mg}$.

Wyniki obliczeń przedstawione są poniżej:

- a) dla wagi z działką elementarną $d = 0,1 \text{ mg}$ $m = (5000,0 \pm 0,4) \text{ mg}$ – omawiany przykład
- b) dla wagi z działką elementarną $d = 0,01 \text{ mg}$ $m = (5000,00 \pm 0,05) \text{ mg}$
- c) dla wagi z działką elementarną $d = 0,001 \text{ mg}$ $m = (5000,000 \pm 0,012) \text{ mg}$

Z otrzymanych wyników możemy stwierdzić, że wagi b) i c) spełniają wymaganie dokładności pomiaru określonej w danej procedurze badawczej.

4. CZYNNIKI NEGATYWNE WPŁYWAJĄCE NA DOKŁADNOŚĆ POMIARU

Wszystkie parametry przyrządów pomiarowych jakie są prezentowane w publikacjach odnoszą się do typowych warunków laboratoryjnych czyli takich, które nie uwzględniają czynników zakłócających. To pojęcie zawiera wszelkie czynniki pochodzące od otoczenia oraz ludzi, które mają wpływ na wynik pomiaru.

Nie jest możliwe sprecyzować je wszystkie. W przypadku wag elektronicznych do głównych negatywnych czynników należą:

- drgania, wibracje;
- podmuchy powietrza;
- dryfty temperaturowe;
- elektrostatyka;
- zjawiska parowania i chłonięcia (higroskopijność);
- magnetyzm;
- zmiany wilgotności.

Należy pamiętać, że czynniki te oddziałują zarówno na przyrząd (w tym przypadku wagę) jak i na obiekt, który jest ważony. Oceniając całościowo proces pomiarowy należy je rozróżnić i potrafić zdiagnozować, który z nich ma decydujące znaczenie dla poprawności analizy.

4.1. Drgania

Przenoszone są przez podłoże oraz ściany a źródłem, które je generuje są maszyny, przemieszczające się w ciągu komunikacyjnym obiekty oraz personel. Widocznym efektem jest dłuższy czas pomiaru oraz większy rozrzut wskazań. Drgania przenoszą się na układ mechaniczny wagi, toteż najskuteczniejszą metodą obrony przed nimi jest ich wyeliminowanie.

Sposobem stosowanym powszechnie są stoły antywibracyjne. Jest to konstrukcja oparta na podwójnym gumowym wsporniku, którego zadaniem jest tłumienie drgań. Stoły mają zazwyczaj konstrukcje stalową lub stalową nierdzewną. Białem roboczym jest płyta kamienna.

4.2. Podmuchy powietrza

Widocznym efektem ich działania jest niestabilność wskazań oraz zbyt długi czas ważenia. Stanowisko dla wagi nie powinno być zlokalizowane tuż przy drzwiach oraz otworach okiennych. Należy unikać również bliskości urządzeń takich jak klimatyzacja, wentylatory oraz miejsc np. ciągi komunikacyjne.

4.3. Temperatura w czasie analizy

Jest to jeden z ważniejszych czynników w procesie ważenia. Temperatura pokoju wagowego powinna być utrzymywana na stałym poziomie. Przed rozpoczęciem analizy w czasie jej wykonywania oraz po jej zakończeniu temperatura powinna być stabilna. Dyskusyjną kwestią jest termin „stały poziom”. Inaczej jest on definiowany dla wag z działką elementarną $d = 1$ mg, a inaczej dla wag z $d = 0,01$ mg. Przyjmuje się, że temperatura jest uznawana za stabilną, wówczas, gdy jej zmiany są nie większe niż $0,5^{\circ}\text{C}/\text{godz}$.

Dla wag wyposażonych w system automatycznej adiustacji proces odnawiania dokładności wagi przebiega samoczynnie z uwzględnieniem zmian temperatury oraz upływu czasu.

4.4. Elektrostatyka w procesie ważenia

Ocena zjawisk związanych z elektrostatyką jest dość kłopotliwa ponieważ widoczny jest skutek występowania zjawiska a nie ono samo. Ładunki elektrostatyczne mogą powstawać na skutek:

- przejmowania nie skompensowanego ładunku z powietrza (jony dodatnie lub ujemne),
- poprzez potarcie dwóch nie przewodzących materiałów o siebie,
- dotknięcie ręką,
- niskiej wilgotności w pomieszczeniu wagowym.

Widocznym efektem występowania elektrostatyki jest:

- powolny dryft wyniku ważenia,
- znaczne rozrzuty występujące w serii ważeń oraz,
- brak powrotu do wskazania zerowego po zdjęciu obciążenia.

Ponieważ niemożliwe jest usunięcie przyczyny, stosuje się działania eliminujące lub kompensujące niepożądane ładunki elektrostatyczne.

Jedną z metod eliminującą w pewnym zakresie wpływ elektrostatyki na wynik pomiaru jest zapewnienie odpowiedniej wilgotności powietrza. Zaleca się utrzymywanie wilgotności względnej w pomieszczeniu w granicach 40 do 60%. Są jednak przypadki, kiedy zapewnienie takiej wilgotności jest niemożliwe a nawet niewskazane. W takim przypadku rozwiązaniem jest zastosowanie specjalnego jonizatora – ramki jonizującej.

4.5. Struktura próbki, higroskopijność

Na wynik ważenia, jaki osiągamy w czasie analizy ma wpływ szereg czynników związanych z wagą oraz ze środowiskiem pracy. Należy jednakże uwzględniać również zachowanie się próbki, gdy jest ona ważona. Dla próbek w postaci cieczy może występować zjawisko parowania. Otrzymamy wówczas dryft wskazania w postaci ciągłego ubytku masy. Może on być maskowany przez układy filtrujące w wadze. Dla takich próbek należy używać naczyń wagowych w postaci kolb o wąskich szyjkach lub też naczyń z przykrywkami. Jeżeli oceniamy nie masę próbki, ale szybkość parowania należy zmienić ustawienia wagi w zakresie filtrów, co pozwoli poprawnie wyznaczyć ten parametr.

Zjawiskiem odwrotnym dla parowania może być zjawisko absorpcji wilgoci z otoczenia. Jest to ważne podczas analiz próbek higroskopijnych. Efektem tego zjawiska będą rozbieżności w wyznaczeniu masy, która będzie się zwiększała przy każdym kolejnym pomiarze. Naczynia

wagowe dla takich próbek zawsze powinny być suche oraz czyste. Najprostszym sposobem wyeliminowania zjawiska absorpcji jest stosowanie szczelnych naczyń.

4.6. Magnetyzm jako czynnik zakłócający proces ważenia

Większość układów pomiarowych wag o dużych dokładnościach ważenia wykorzystuje do określania masy systemy magnetoelektryczne, których główną częścią jest siłownik z magnesem. Podczas ważenia ładunków magnetycznych istnieje niebezpieczeństwo zakłócenia pola magnetycznego siłownika lub oddziaływania siłownika zainstalowanego w wadze na ważoną próbkę. Efektem tego może być błędne wskazanie dla ważonej próbki.

Rozwiązaniem tego problemu jest usunięcie próbki magnetycznej z obszaru wagi np. poprzez podwieszenie lub zwiększenie odległości próbki od szalki. Służą do tego celu różnego rodzaju stelaże, uchwyty np. z aluminium.

4.7. Zmiany wilgotności

Wilgotność w miejscu, gdzie użytkowane są wagi powinna się zawierać w granicach od 40% do 60%. Nie powinno się użytkować wagi poniżej 30% oraz powyżej 80% wilgotności względnej. Zbyt niskie wilgotności sprzyjają powstawaniu ładunków elektrostatycznych. Zbyt wysoka wilgotność to dyskomfort pracy oraz możliwość absorbowania wilgoci przez analizowane próbki. Podawany przedział jest dość szeroki toteż praktycznie nie ma problemu z utrzymaniem tych warunków. Problem może się pojawić w okresie zimowym.

Dużo ważniejszą rzeczą jest stabilność wilgoci oraz dynamika zmian. Waga, jej układ mechaniczny jak każdy element chłonie wilgoć powierzchniowo, toteż dynamiczna zmiana wilgotności jest rejestrowana jako dryft wskazania. To zjawisko jest zauważalne w przypadku wag z działką elementarną 1 µg oraz 0,1 µg.

4.8. Człowiek

Na dokładność wykonywanych pomiarów człowiek ma bardzo duże znaczenie. Można tutaj mówić o czynnikach fizjologicznych i osobowościowych. Czynnikiem fizjologicznym będzie na przykład podwyższona temperatura ciała operatora podczas odczytu cieczy za pomocą pipety tłokowej. Czynnikiem ten jednak łatwo zdiagnozować i można wprowadzić odpowiednie procedury, które zapobiegają ewentualnym niedokładnościom.

Czym innym są cechy osobowościowe takie jak umiejętności, kompetencje, czy ogólna staranność wykonywania powierzonych zadań. Umiejętności i kompetencje nabywa się z czasem i pod odpowiednim nadzorem są doskonalone. Jednak staranność to cecha wrodzona. Trudno eliminować niestaranność, ale w przypadku pracy w laboratorium rzadko zdarza się personel którego cechuje niestaranność.

5. PODSUMOWANIE

Różnica pomiędzy dokładnością pomiaru a dokładnością odczytu przyrządu pomiarowego jest coraz częściej zauważana przez użytkowników. Jest to wynikiem tego, że temat jest poruszany praktycznie na każdym spotkaniu (szkoleniu, seminarium, konferencji) osób zajmujących się generalnie badaniami i pomiarami.

Przedstawiony przykład dokładności pomiaru masy można odnieść do innych przyrządów pomiarowych, uwzględniając oczywiście odpowiednie składowe niepewności pomiaru.

Należy pamiętać, że dokładność pomiaru nie jest tym samym co dokładność odczytu przyrządu pomiarowego. W urządzeniach pomiarowych o małych rozdzielczościach i bardzo do-

brych parametrach powtarzalności (na przykład odchylenie standardowe równe 0) może się zdarzyć, że dokładność pomiaru wyrażona za pomocą niepewności pomiaru może być różna co do wartości liczbowej dokładności odczytu (działce elementarnej) przyrządu pomiarowego. W przyrządach pomiarowych o dużych rozdzielczościach nie należy oczekiwać takiej równości.

6. LITERATURA

- [1] Arendarski J.: Niepewność pomiaru, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 2006
- [2] Bulska E.: Metrologia chemiczna, MALAMUT, Warszawa 2008
- [3] PKN-ISO/IEC Guide 99:2010 Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM)
- [4] Analiza ryzyka w procesach pomiaru masy, praca zbiorowa, RADWAG, Radom 2010
- [5] Nowe spojrzenie j na jakość wag laboratoryjnych, praca zbiorowa, RADWAG, Radom 2011
- [6] Hantz A.: Kurs metrologii laboratoryjnej Cz. 2 Wyposażenie pomiarowe w laboratorium, ELAMED, Laboratorium nr 3-2008

Beata Witkowska
Izabela Jasińska
Instytut Włókiennictwa
Łódź

Elementy systemu zarządzania narzędziem w zapewnieniu jakości wyników badań

W artykule zaprezentowano sposób realizacji polityki Polskiego Centrum Akredytacji w zakresie spełnienia wymagań odnośnie uczestnictwa w badaniach biegłości i porównaniach międzylaboratoryjnych.

Na przykładzie laboratorium o profilu badań fizyko-mechanicznych w zakresie włókiennictwa przedstawiono sposób wprowadzenia do laboratorium zaktualizowanego dokumentu DA-05 oraz normy PN-EN ISO/IEC 17043:2011, ponadto dokonano identyfikacji istotnych zmian, jakie dokumenty te wprowadzają.

1. WSTĘP

Akredytowane laboratoria badawcze realizują politykę zapewnienia jakości, której celem jest uzyskanie miarodajnych wyników badań, bezstronności i konkurencyjności usług badawczych oraz realizacja skutecznego systemu zarządzania zgodnego z wymaganiami aktualnego wydania normy PN-EN ISO/IEC 17025. Prawidłowa realizacja wymagań ww. normy oraz dokumentów Polskiego Centrum Akredytacji (PCA) wymaga ciągłego udoskonalania systemu zarządzania poprzez implementację jego elementów, do których zalicza się fachowy i wykwalifikowany personel, odpowiednie wyposażenie pomiarowe i badawcze, podlegające bieżącemu nadzorowi, odpowiedni do rodzaju wykonywanych badań system zapewnienia jakości, bieżące sterowanie jakością badań. Wszystkie te działania mają na celu realizację potrzeb klienta poprzez dostarczenie mu miarodajnych wyników, czyli takich, które są *wiarygodne*, gdyż są wyznaczone z określoną niepewnością, są *użyteczne*, ponieważ pozwalają klientowi laboratorium rozwiązać jego problem, są *rzetelne*, gdyż laboratorium w trakcie realizacji pracy postępuje zgodnie z dobrą praktyką laboratoryjną.

Jednym z istotnych elementów systemu zarządzania w laboratorium jest realizacja polityki PCA w zakresie uczestnictwa w badaniach biegłości i porównaniach międzylaboratoryjnych. W normie PN-EN ISO/IEC 17025:2005+Ap1:2007 [1] znajduje się wymaganie (pkt 5.9) aby laboratoria posiadały procedury sterowania jakością, planowały swoje działania, a następnie by realizowane działania były monitorowane. Norma wyraźnie określa (pkt. 5.9.2), że w przypadku gdy w działaniach tych cyt. *zostanie stwierdzone przekroczenie wcześniej ustalonych kryteriów, należy podjąć zaplanowanie działania mające na celu korekcję problemu i zapobieżenie umieszczenia nieprawidłowych wyników w sprawozdaniu*. Zgodnie z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17011:2006 *Ocena zgodności. Wymagania ogólne dla jednostek akredytujących*

prowadzących akredytację jednostek oceniających zgodność [2] jednostka akredytacyjna powinna wymagać od akredytowanych laboratoriów uczestnictwa w programach badań biegłości lub innych porównaniach, jeśli są dostępne i właściwe oraz podejmowania działań korygujących, jeśli to konieczne. Jednostka akredytująca powinna uwzględniać udział laboratorium i wyniki uzyskiwane w badaniach biegłości podczas ocen i w procesach podejmowania decyzji o udzieleniu akredytacji, utrzymaniu oraz przedłużeniu akredytacji na następny cykl. W związku z powyższym Polskie Centrum Akredytacji prowadzi politykę w tym zakresie i przykładą dużą wagę do uczestnictwa laboratoriów w badaniach biegłości i porównaniach międzylaboratoryjnych, a uzyskiwane w nich wyniki stanowią istotny element oceny kompetencji laboratorium oraz kryterium w podejmowaniu decyzji o udzieleniu bądź utrzymaniu oraz przedłużeniu akredytacji [3].

Polityka PCA w zakresie zapewnienia jakości badań ulega zmianom wraz z wprowadzeniem 17.05.2012r. zaktualizowanego dokumentu DA-05 pt. *Polityka dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości* [3] wydanie 5 z dnia 17.11.2011r ponadto należy wziąć pod uwagę wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17043:2011 *Ocena zgodności. Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości* [4]. Zmiany te wymagają od laboratorium modyfikacji i nowego spojrzenia na planowanie i realizację omawianej polityki. Dokumentem doradczym PCA, który laboratorium powinno uwzględnić realizując wymagania odnośnie uczestnictwa w badaniach biegłości i porównaniach międzylaboratoryjnych jest EA-4/18 pt. *Wytyczne dotyczące poziomu i częstotliwości uczestnictwa w badaniach biegłości* [5].

2. POLITYKA ZAPEWNIENIA JAKOŚCI - CHARAKTERYSTYKA ISTOTNYCH ZMIAN

2.1. Omówienie zmian wprowadzonych przez wydanie 5 dokumentu DA-05 i sposób ich implementacji w pracę laboratorium

Analizując nową politykę PCA w przedmiotowym zakresie warto zwrócić uwagę na istotne zmiany, które zaktualizowany dokument DA-5 wprowadza. Przede wszystkim dotyczy to zawarcia w nowym dokumencie następujących definicji zgodnych z PN-EN ISO/IEC 17043:2011 [4] oraz EA-4/18:2012 [5]:

- **badanie biegłości:** (*PT-proficiency testing*) ocena rezultatów działania uczestnika względem wcześniej ustalonego kryterium, z pomocą porównań międzylaboratoryjnych,
- **porównanie międzylaboratoryjne** (*ILC – interlaboratory comparison*): zorganizowanie, wykonanie i ocena pomiarów lub badań tego samego lub podobnych obiektów, przez co najmniej dwa laboratoria, zgodnie z uprzednio ustalonymi warunkami,
- **poziom uczestnictwa:** liczba poddyscyplin, które organizacja identyfikuje w ramach swojego zakresu, a stąd liczba określonych badań biegłości, w których uczestnictwo zaleca się uwzględnić
- **częstość uczestnictwa:** ustalona przez laboratorium częstość, z jaką potrzebuje uczestniczyć w PT, w danej poddyscyplinie, częstość uczestnictwa może się różnić w zależności od poddyscypliny w laboratorium oraz pomiędzy laboratoriami w tej samej poddyscyplinie,
- **poddyscyplina:** obszar kompetencji technicznych zdefiniowany przez co najmniej jedną technikę pomiaru, właściwość (badaną cechę) i wyrób (obiekt, grupa obiektów), które są ze sobą związane.

Analizując przedstawione definicje warto zwrócić uwagę na następujące zagadnienia. Dwie pierwsze zawarte były już w DA-05 wydanie 4 z tym, że aktualna definicja badania biegłości zawiera sformułowanie, że jest to *ocena rezultatów działania* (wcześniej określenie zdolności) laboratorium w oparciu o *wcześniej ustalone kryteria* – poprzednia definicja nie zawierała

tego wymogu. A zatem, aby badanie było uznane za badanie biegłości wymagane jest stosowanie metod oceny rezultatów działania podanych w Załączniku B normy PN-EN ISO/IEC 17043:2011 [4] pt. *Metody statystyczne w badaniach biegłości*. Definicja porównań międzylaboratoryjnych nie uległa zmianie natomiast pojawiły się nowe określenia: *poziom uczestnictwa, częstość uczestnictwa i poddyscyplina*.

Charakteryzując krótko zasady ogólne zamieszczone w aktualnym wydaniu dokumentu DA-05 warto zwrócić uwagę na następujące zagadnienia:

- aktualnie PCA traktuje badania biegłości jako jeden z podstawowych elementów wykazania kompetencji laboratoriów. Dopuszcza potwierdzenie tych kompetencji poprzez uczestnictwo, z pozytywnym wynikiem, w porównaniach międzylaboratoryjnych. Jest to istotne dla laboratoriów, których profil badawczy obejmuje metody badań, dla których badania biegłości nie są organizowane. Dotyczy to także laboratoriów badających właściwości szerokiego asortymentu wyrobów włókienniczych. Dotychczas badania biegłości, z uwagi na definicję w starym wydaniu dokumentu DA-05 i GUIDE 43-1:1997 [6], nie były dostępne dla wielu laboratoriów np. włókienniczych o profilu badań fizyko-mechanicznych. W tym przypadku laboratoria uczestniczyły w porównaniach międzylaboratoryjnych organizowanych np. w ramach klubu POLLAB lub po za działalnością klubu zarówno jako organizator jak i uczestnik, a także w porównaniach organizowanych np. przez laboratoria zagraniczne. Aktualnie, biorąc pod uwagę nowe wymagania PCA i nowe podejście do badań biegłości należy podkreślić, że dostępność tych badań dla laboratorium będzie znacznie większa. Laboratorium jednak musi wykazywać dużą aktywność w zakresie poszukiwania możliwości udziału w PT, co będzie z pewnością wymagało odpowiedniego zaangażowania i wiedzy personelu.
- należy zwrócić uwagę, że aktualnie PCA wymaga aby laboratorium zidentyfikowało w ramach całego posiadanego zakresu akredytacji *poddyscypliny* oraz określiło *poziom uczestnictwa* i *częstość uczestnictwa* w PT/ILC, biorąc pod uwagę obszar swojej działalności technicznej, stosowane przez siebie inne metody zapewnienia jakości wyników, oszacowany przez siebie poziom ryzyka, a także wymagania prawne jeżeli takie istnieją. Ponadto laboratorium jest zobowiązane do udokumentowania argumentów technicznych i uzasadnienia przyczyn na podstawie, których podjęło decyzję dotyczącą poziomu i częstości uczestnictwa w PT/ILC.

Warto na chwilę zatrzymać się w tym punkcie. Z pierwszych doniesień zarówno ze strony PCA – szkolenia i spotkania, a także na podstawie rozmów z pracownikami akredytowanych laboratoriów badawczych wynika, że właściwa identyfikacja *poddyscyplin*, która determinuje *poziom uczestnictwa* i *częstość uczestnictwa* następuje aktualnie duże trudności. Dzieje się tak nawet w przypadku laboratoriów, które mają już duże doświadczenie w działalności akredytacyjnej i realizacji omawianej w artykule polityki. Pomocne są tutaj wszelkie przykłady zamieszczane na stronach PCA jak również, a może przede wszystkim własna wiedza i analiza zakresu akredytacji. Wydaje się, że szczególnie przydatna jest ocena każdego parametru pod kątem zastosowanej techniki pomiarowej. Ta sama lub podobna technika może dotyczyć określenia różnych, ale znajdujących się w danej grupie właściwości dla różnorodnych wyrobów/obiektów. Np. w przypadku oceny właściwości wytrzymałościowych płaskich wyrobów włókienniczych, które obejmują tkaniny, włókniny, wyroby powlekane itp. techniki wyznaczania wytrzymałości na rozciąganie i rozdieranie są bardzo podobne, a w niektórych przypadkach wręcz identyczne. Pomiar dokonywany jest z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej o stałym przyroście wydłużenia (CRE), której ustawienia, tj. prędkość, odległość między zaciskami są bardzo zbliżone we wspomnianych badaniach. W związku z powyższym istnieje uzasadnienie do określenia dwóch *poddyscyplin* – obejmujących te

Tabela 1: Przykład podziału zakresu akredytacji na poddyscypliny do badań biegiwości/porównań międzylaboratoryjnych

Lp.	Metoda badania w zakresie akredytacji	Poddyscyplina
1	Siła zrywająca, wydłużenie przy zerwaniu, Metoda rozciągania pojedynczych włókien PN-EN ISO 5079:1999	Siła zrywająca/siła maksymalna wyrobu włókienniczego wyznaczona z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej
	Siła zrywająca, wydłużenie przy zerwaniu, Metoda rozciągania nitki PN-EN ISO 2062:2010	
	Siła zrywająca nitki wyprutej z tkaniny, Metoda rozciągania nitki PN-88/P-04625	
	Maksymalna siła lub siła zrywająca, wydłużenie względne przy maksymalnej sile lub przy zerwaniu (rozciąganie metodą paska) PN-EN ISO 13934-1:2002	
	Maksymalna siła (rozciąganie metodą grab) PN-EN ISO 13934-2:2002	
	Maksymalna siła zrywająca, wydłużenie przy zerwaniu (rozciąganie metodą paska próbek) PN-EN 29073-3:1994	
	Wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie względne przy obciążeniu maksymalnym (metoda szerokich próbek) PN-EN ISO 10319:2010	
	Maksymalna siła i siła zrywająca, wydłużenie względne przy maksymalnej sile i przy sile zrywającej (rozciąganie metodą paska), Maksymalna siła (rozciąganie metodą grab) PN-EN ISO 1421:2001	
	Siła zrywająca, wydłużenie przy zerwaniu PN-87/P-04884.04	
	Maksymalna siła, wydłużenie przy maksymalnej sile (rozciąganie metodą paska) PN-EN ISO 13934-1:2002	
Wytrzymałość na ścinanie wzdłużne taśm samoszczepnych PN-EN 13780:2005		
2	Masa liniowa, metoda grawimetryczna PN-ISO 1973:1997+Ap1:1998	Masa liniowa nitek
	Masa liniowa, metoda odcinkowa PN-P-04653:1997	
	Masa liniowa, metoda pasmowa PN-EN ISO 2060:1997	
	Masa liniowa nitki wyprutej z tkaniny, Metoda odcinkowa, PN-88/P-04625	
3	Masa liniowa, Masa powierzchniowa, Metoda dla odcinka, Masa powierzchniowa, Metoda dla odcinka; metoda dla małej próbki, PN-ISO 3801:1993, Met. 1, 3, 5	Masa powierzchniowa i liniowa wyrobu
	Masa powierzchniowa, Metoda dla małej próbki PN-P-04613:1997, Met. E	
	Masa na jednostkę powierzchni, Metoda małych próbek PN-EN 12127:2000	
	Masa powierzchniowa, Metoda dla próbki o określonych wymiarach PN-EN 29073-1:1994	
	Masa powierzchniowa PN-EN ISO 9864:2007	
	Całkowita masa powierzchniowa PN-EN ISO 2286-2:1999, Met. A	
	Masa powierzchniowa WPP igłowanych PN-EN 984:2004	
	Masa powierzchniowa WPP pozostałych PN-EN 8543:1998	
Masa powierzchniowa okrywy w wyrobach runowych PN-P-04650:1973		

Tabela 1 cd.: Przykład podziału zakresu akredytacji na poddyscypliny do badań biegłości/porównań między-laboratoryjnych

Lp.	Metoda badania w zakresie akredytacji	Poddyscyplina
4	Siła rozdzierania, Metoda pojedynczego rozdzierania próbek w kształcie spodni PN-EN ISO 13937-2:2002	Siła rozdzierania wyznaczania z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej
	Siła rozdzierania, Metoda pojedynczego rozdzierania próbek w kształcie skrzydełka PN-EN ISO 13937-3:2002	
	Siła rozdzierania, Metoda podwójnego rozdzierania próbek w kształcie języczka PN-EN ISO 13937-4:2002	
	Wytrzymałość na rozdzieranie – siła rozdzierająca Metoda trapezowa PN-EN ISO 9073-4:2002	
	Siła rozdzierania, Metoda trapezoidalna PN-EN 1875-3:2002	
	Siła rozdzierania w zakresie Metoda A z zastosowaniem próbki w kształcie języczka; Metoda B z zastosowaniem próbki w kształcie spodni PN-EN ISO 4674-1:2005	
	Siła rozwarstwiania w zakresie, Metoda z zastosowaniem maszyny wytrzymałościowej wg PN-88/P-04950	
	Wytrzymałość na rozpinanie taśm samoszczepnych PN-EN 12242:2002	
5	Skłonność do mechacenia i pillingu (zmodyfikowana metoda Martindale'a) PN-EN ISO 12945-2:2002	Zmiana wyglądu wyrobu po działaniu określonych czynników
	Skłonność do mechacenia i pillingu zmetoda skrzynkowa) PN-EN ISO 12945-2:2002	
6	Zmiana wyglądu WPP z użyciem przyrządu Vettermanna, met A ISO 10361:2000	(różne techniki pomiaru/różne wzorce do oceny)
	Odporność WPP na uszkodzenie krawędzi cięcia PN-EN 1814:2006	
7	Odporność na uszkodzenia przy zginaniu, Metoda dynamiczna PN-EN ISO 7854:2002, Met. A, C	
8	Badanie WPP metodą krzesła na rolkach PN-EN 985:2004	
	Badanie WPP odporności z użyciem przyrządu Tretrad	
9	Odporność na zwilżanie powierzchniowe (spray test) PN-EN 24920:1997 PN-ISO 4920:1997	

techniki pomiaru. Podobnie można podejść do wyznaczania np. masy powierzchniowej wyrobu – technika ta niezależnie od rodzaju wyrobu jest zawsze taka sama i określa masę wyrobu (niezależnie od jego struktury) na jednostkę powierzchni. Być może przykłady te wydają się oczywiste, ale w szerszym aspekcie pozwolą na świadome łączenie technik pomiaru w jedną *poddyscyplinę*, co w pewnym stopniu może ograniczyć ich ilość. Większe trudności z wyodrębnieniem *poddyscyplin* mogą pojawić się w przypadku metod subiektywnej oceny. Jeżeli jest to np. ocena odporności wybarwień wyrobu włókienniczego np. na pot, tarcie, wodę, pranie to istnieje możliwość połączenia ich w jedną *poddyscyplinę* z uwagi na tą samą technikę oceny z użyciem szarej lub białej skali do oceny zmiany barwy/oceny zabrudzenia bieli. Jednak jest wiele metod np. ocena zjawiska pillingu, zmięcia wyrobu, odporności wybarwień na światło, oceny zmian wyglądu włókienniczych pokryć podłogowych (WPP) po badaniach użytkowych, w których przebieg badania odbywa się z zastosowaniem zupełnie innych technik pomiarowych, zaś ocena, pomimo, że ma charakter subiektywny i organoleptyczny, jest oparta o inny zestaw wzorców bądź opisów stopni oceny. W tabeli 1 zaprezentowano

wano przykład podziału zakresu akredytacji na *poddyscypliny* na przykładzie Laboratorium Badań Surowców i Wyrobów Włókienniczych Instytutu Włókiennictwa w Łodzi, nr Certyfikatu akredytacji AB 164, w którym autorki niniejszego artykułu pracują. Przedstawiona tabela jest tylko fragmentem aktualnie przygotowanego podziału zakresu akredytacji laboratorium na *poddyscypliny* i podział ten należy oczywiście traktować jako przykład i element pomocniczy czy doradczy w procesie identyfikacji *poddyscyplin* i nie stanowi on na pewno jedyne rozwiązanie w tym zakresie metod badawczych. Aktualnie tabela ta liczy 32 *poddyscypliny*, co skutkuje przeprowadzeniem ok. 8-9 badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych rocznie przy *częstości uczestnictwa* jeden raz w cyklu dla danej *poddyscypliny*.

Podsumowując ten fragment rozważań należy stwierdzić, że odpowiednie rozpoznanie *poddyscyplin* ma szczególne znaczenie w przypadku laboratoriów o bardzo rozbudowanym (ponad 100 metod) zakresie akredytacji. Wydzielenie w tym przypadku liczby *poddyscyplin* zbliżonej do liczby metod badawczych, biorąc pod uwagę czteroletni cykl akredytacji, mogłoby skutkować ograniczeniem działalności laboratorium tylko do uczestnictwa w PT/ILC.

Jak już wspomniano wyżej istotny jest aktualnie cykl akredytacji. PCA wymaga aby laboratorium określiło minimalną *częstość uczestnictwa* w programach PT/ILC. W przypadku laboratoriów posiadających akredytację minimalna *częstość uczestnictwa* dla każdej *poddyscypliny* wynosi jeden raz w cyklu akredytacji, a wybór przez laboratorium *częstości* mniejszej wymaga przedstawienia dowodów przeprowadzonej analizy, uzyskiwanych wyników oraz oceny ryzyka. Dlatego jeszcze raz trzeba podkreślić jak ważne jest dokonanie właściwej identyfikacji *poddyscyplin*. W przypadku ubiegania się o akredytację, także dotyczy to wprowadzenia nowej metody badania do zakresu laboratorium już akredytowanego powinno ono przedstawić dowody uczestnictwa z pozytywnym wynikiem przynajmniej w jednym programie PT/ILC w okresie nie dłuższym niż dwa lata przed złożeniem wniosku o akredytację/rozszerzenie zakresu akredytacji. Dotyczy to zarówno sytuacji, gdy nowa metoda badania powoduje wyodrębnienie nowej *poddyscypliny* jak i przypadku, gdy metoda ta należy do *poddyscypliny* już zdefiniowanej. Wymaganie to obliuguje laboratorium do prowadzenia świadomej polityki planowania zmian w zakresie akredytacji, co wymaga ciągłego monitorowania metod badawczych w określonym obszarze działalności laboratorium.

Istotną zmianą polityki PCA wobec rezultatów badań biegłości uzyskiwanych przez laboratorium jest konieczność niezwłocznego powiadomienia PCA o fakcie uzyskania negatywnych wyników i podjętych działaniach oraz ich skuteczności. Zgodnie z poprzednim wydaniem dokumentu DA-05 laboratorium wysyłało wszelkie informacje na temat PT/ILC raz do roku – w styczniu.

Powyżej przedstawiono tylko najistotniejsze zmiany polityki Polskiego Centrum Akredytacji dotyczące zasad uczestnictwa laboratorium w badaniach biegłości. Zmiany te implikują potrzebę nowego podejścia laboratorium do realizacji tego zagadnienia. Z pewnością będzie się to wiązało ze znacznym zwiększeniem nakładów czasu oraz wzięcia pod uwagę ewentualnego wzrostu kosztów uczestnictwa bądź koordynacji badań biegłości.

2.2. Realizacja badań biegłości w świetle normy PN-EN ISO/IEC 17043:2011

Norma PN-EN ISO/IEC 17043:2011 [4] zastępuje dokumenty ISO/IEC Guide 43-1:1007 [6] i ISO/IEC Guide 43-2:1007 [7]. W odniesieniu do wymienionych wyżej przewodników wprowadza ona dodatkowo wymagania dotyczące systemu zarządzania badaniami biegłości. Procesy organizacji i koordynacji badań biegłości mogą być objęte systemem zarządzania w celu sprawowania nadzoru nad poprawnością realizacji badań biegłości, oraz kompetencjami organizatorów tych badań. Zakres kompetencji dotyczy zarówno pomiarów wyznaczanych właściwości obiektów jak i analizy statystycznej uzyskanych wyników. Norma stawia między

innymi wymagania dla personelu zatrudnionego przez organizatora badań biegłości, wyposażenia, pomieszczeń oraz warunków środowiska, mogących mieć znaczący wpływ na jakości obiektów i proces realizacji badań biegłości.

Ponadto norma wymaga od organizatora badań biegłości prowadzenia nadzoru nad zapisami, zarówno dotyczącymi systemu zarządzania jak i pochodzącymi ze źródeł zewnętrznych (przepisy, normy, protokoły programów badań biegłości). Konieczne jest także prowadzenie i utrzymywanie zapisów dotyczących przeglądu zapytań, ofert i umów. Przeglądy te powinny zapewnić, że zostały właściwie określone i zrozumiane wymagania dotyczące badań i wzorcowań wyposażenia pomiarowego i obiektów badań biegłości oraz że organizator badań ma możliwości i zasoby by wymagania te spełnić. Organizator badań biegłości powinien mieć procedurę dotyczącą wykorzystywanych usług i dostaw wpływających na jakość prowadzonych przez niego programów badań biegłości. Ponadto norma stawia wymagania także w innych aspektach systemu zarządzania badaniami biegłości, takich jak np. obsługa klienta, nadzorowanie pracy niezgodnej z wymaganiami, prowadzenie działań korygujących czy doskonalenie skuteczności systemu.

2.2.1 Realizacja badania biegłości wg PN-EN ISO/IEC 17043:2011

Planowanie i realizacja badania biegłości powinna obejmować następujące etapy:

- Przygotowanie planu badania biegłości, zawierającego przede wszystkim jego cel, nazwę i adres organizatora i koordynatora, liczbę i rodzaj przewidywanych uczestników, wybór wielkości mierzonej wraz z informacją, co uczestnicy mają identyfikować oraz kryteria oceny rezultatów działania uczestników. Pełen zakres zawartości planu podano w pkt. 4.4.1.3 normy. Program badań biegłości, po jego upowszechnieniu (np. na stronie internetowej organizatora) pozwala szerokiej grupie potencjalnych uczestników na podjęcie decyzji o ewentualnym uczestnictwie w badaniu biegłości. Jakość i ilość podanych w programie danych powinna zapewnić uczestnikowi wiedzę o technice pomiaru, przewidywanych zakresach wartości przypisanej oraz metodyce analizy statystycznej i kryteriach oceny rezultatów działania.

- Określenie jednorodności i stabilności obiektu badania.

Każdy uczestnik badania biegłości powinien otrzymać porównywalne obiekty badania, które pozostaną stabilne przez cały okres realizacji badania biegłości. Wymagania dotyczące jednorodności i stabilności obiektu badań są zawarte w pkt. 4.4.3 normy. W niektórych przypadkach nie jest możliwe badanie jednorodności obiektów z uwagi bądź na specyfikę metody badania (badanie niszczące) bądź na ograniczoną ilość materiału do badań. W przypadku prowadzenia analizy jednorodności materiału badawczego, można zastosować następującą procedurę:

- pobrać próbki robocze z trzech fragmentów wyrobu (np. z początku, środka i końca sztuki) lub pobrać losowo sztuki z partii obiektów przeznaczonych do porównania,
- wyznaczyć wartość wielkości mierzonej dla każdego fragmentu wyrobu/obektu przeznaczonego do badań biegłości,
- przeprowadzić analizę statystyczną wyników w kierunku wykazania jednorodności wyrobu bądź partii obiektów badań biegłości, np. gdy wartością przypisaną jest wartość średniej arytmetyczną pomiarów wówczas można zastosować testy F i t.

Opisany wyżej sposób jest bardzo często wykorzystywany w przypadku przygotowywania porównań międzylaboratoryjnych dla metod badań płaskich wyrobów włókienniczych.

- Określenie modelu statystycznego.

Modele statystyczne powinny być tak opracowane, aby spełniały cele programu, uwzględniając właściwości danych (liczbowe lub jakościowe), założenia statystyczne, rodzaj błędów oraz oczekiwaną liczbę uczestników (pkt. 4.4.4 normy). Model statystyczny powinien uwzględniać następujące zagadnienia:

- precyzję (np. w warunkach powtarzalności i odtwarzalności), dokładność, niepewność pomiaru wymaganą bądź oczekiwaną w badaniu biegłości dla wielkości mierzonej,
- minimalna liczba uczestników powinna zapewnić możliwość realizacji celów przyjętego modelu,
- liczbę cyfr znaczących podawanych w wyniku pomiaru i jej adekwatność do założeń modelu,
- liczbę obiektów badania biegłości, liczbę powtórzeń badań, które mają być zrealizowane dla obiektów,
- sposób wyznaczania wartości odchylenia standardowego dla oceny biegłości,
- sposób postępowania z danymi odstającymi.

Przykładowy model statystyczny dla badania biegłości cechy fizycznej wyrażanej ilościowo:

- liczba uczestników badania – 5,
 - badaniu poddano 2 obiekty, znacząco różniące się wartościami wielkości mierzonej,
 - zaplanowano po dwa powtórzenia badania dla każdego z obiektów,
 - wartością przypisaną jest średnia arytmetyczna pomiarów wartości wielkości mierzonej,
 - uzyskane wyniki pomiarów są analizowane za pomocą testów Cohrana i Dixona pod względem jednorodności wariancji i występowania wyników odstających. Wyniki odstające nie biorą udziału w dalszej analizie statystycznej, jednak są zamieszczane w końcowej ocenie rezultatów badania biegłości,
 - odchylenie standardowe od wartości średniej stosowane przy obliczaniu wskaźnika kryterium oceny rezultatów obliczane jest ze wszystkich niedostających wyników pomiarów pozyskanych od uczestników badania biegłości,
 - wyznaczana jest precyzja metody w warunkach powtarzalności i odtwarzalności zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-P-04600:1991 [8],
 - akceptowany rozrzut wyników pomiarów wokół wartości średniej arytmetycznej przedstawiono w formie granic akceptacji, których wartości obliczono wg PN-P-04600:1991 [8].
- Wybór wartości przypisanej.

Wybór wartości przypisanej powinien być uzasadniony przez organizatora badania biegłości (pkt. 4.4.5). Szczegółowe kryteria doboru wartości przypisanej zawarte są w Załączniku B, pkt. B.2 normy PN-EN ISO/IEC 17043:20011 [4]. Wartość przypisana może być ustalona w jeden z wymienionych niżej sposobów, uszeregowanych rosnąco względem wartości niepewności wartości przypisanej:

- jako znana wartość, wynikająca z określonego sposobu przygotowania obiektu badań,
- jako certyfikowana wartość odniesienia,
- jako wartość odniesienia, wyznaczona drogą analizy, pomiaru lub porównania obiektu badania biegłości z materiałem odniesienia lub wzorcem, mającym odniesienie do wzorca krajowego lub międzynarodowego,
- jako wartość uzgodniona na podstawie wyników eksperckich uczestników. Ekspertami są wówczas laboratoria referencyjne posiadające kompetencje do wyznaczania wartości badanej wielkości w oparciu o metody zwalidowanej, o znanej, wysokiej dokładności,
- jako wartość uzgodniona na podstawie wyników uczestników, przy wykorzystaniu metod statystycznych opisanych w ISO 13528:2005 [9] i IUPAC [10], z uwzględnieniem wpływu danych odstających. Jednakże w tej sytuacji zaleca się stosowanie metod statystycznych minimalizujących wpływ danych odstających. Można to osiągnąć poprzez korzystanie z odpornych metod statystycznych lub przez usunięcie danych odstających przed prowadzeniem obliczeń. Wyniki usuwane jako odstające zaleca się jednak dalej oceniać w ramach programu badania biegłości i powinna im odpowiadać właściwa ocena rezultatów działania.

Przykładowo, wartość przypisana może być wartością średniej arytmetycznej nieodstających wyników pomiarów pochodzących od uczestników porównania. Wartość przypisaną – odporną wartość średnią oraz odporne odchylenie standardowe można także obliczać za pomocą metody statystycznej, której algorytm (algorytm A) zawarty jest w Załączniku C normy ISO 13528:2005 [9] lub w normie PN-ISO 5725-5:2002 [11].

- Ocena rezultatów działania.

Ocena rezultatów w badaniach ilościowych polega na określeniu wartości odchylenia standardowego od wartości przypisanej w sposób umożliwiający porównanie z kryteriami rezultatów działania (Załączniku B, pkt. B.3 normy). Metody oceny rezultatów można przedstawić w następującej kolejności, zaczynając od najprostszych parametrów oceny:

- różnica D

$$D = (x - X) \quad (1)$$

gdzie: x - wynik uzyskany przez uczestnika, X - wartość przypisana,
- różnica procentowa D

$$D = \frac{(x - X)}{X} 100\% \quad (2)$$

- wskaźnik z

$$z = \frac{x - X}{\delta} \quad (3)$$

gdzie: δ – odchylenie standardowe dla oceny biegłości,
- wskaźnik $zeta$ ξ

$$\xi = \frac{x - X}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_{av}^2}} \quad (4)$$

gdzie: u_{lab} - złożona niepewność standardowa wyniku uczestnika,
 u_{av} - niepewność standardowa wartości przypisanej,
- liczba E_n , wyznaczana analogicznie jak wskaźnik $zeta$, jednak podczas obliczania wykorzystywana jest niepewność rozszerzona a nie standardowa

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (5)$$

gdzie: U_{lab} - złożona niepewność rozszerzona wyniku uczestnika,
 U_{ref} - niepewność rozszerzona wartości przypisanej wyznaczonej przez laboratorium odniesienia.

Kryteria oceny rezultatów w zależności od wskaźnika (Załączniku B, pkt. B.4):

- wskaźnik z i $zeta$ ξ

$ z \leq 2,0$	wątpliwy rezultat działania
$2,0 < z < 3,0$	zadowolający rezultat dziania
$ z \geq 3,0$	niezadowolający rezultat działania

- liczba E_n

$ E_n \leq 1,0$	zadowolający rezultat dziania
$ E_n > 1,0$	niezadowolający rezultat dziania

Ponadto zalecana jest graficzna interpretacja rezultatów działania (np. histogramy, słupkowe wykres błędu). Wskaźnik z jest popularnym kryterium oceny statystyki osiągnięć. Ważnym elementem modelu statystycznego jest w przypadku jego stosowania odporne szacowanie wartości średniej (jako wartości przypisanej) i odchylenia standardowego. Wówczas ewentualne wyniki odstające nie stanowią źródła nadmiarowego bądź niedomiarowego szacowania wskaźników rozrzutu i nie wpływają negatywnie na ocenę rezultatów wszystkich uczestników badania biegłości.

3. WNIOSKI

Podsumowując, przedstawione najistotniejsze zmiany polityki Polskiego Centrum Akredytacji dotyczące zasad uczestnictwa laboratorium w badaniach biegłości należy stwierdzić, że wprowadzają one całkowicie nowe podejście do tego aspektu systemu zarządzania. Z pewnością wymagają dużego zaangażowania ze strony kierownictwa i personelu laboratorium odpowiedzialnego za ten obszar działalności. Zaangażowanie to musi być aktualnie ukierunkowane na zidentyfikowanie *poddyscyplin*, co zdeterminuje poziom i częstotliwość uczestnictwa w badaniach biegłości, opracowanie planu uczestnictwa w tych badaniach na cały cykl akredytacji, a także poszukiwanie i/lub organizowanie badań biegłości.

Badania biegłości są ważnym elementem oceny miarodajności wyników badań uzyskiwanych w laboratoriach. Istnieje wiele metod statystycznej oceny wyników, których dobór determinowany jest specyfiką metody badawczej, rodzajem uzyskiwanego wyniku badania (ilościowy, jakościowy - kategoryzujący, półilościowy – porządkujący). Ważnym aspektem modelu statystycznego opracowanego dla badania biegłości jest algorytm postępowania z wynikami odstającymi, tak, aby nie wpływały one negatywnie na wartość przypisaną, jeśli jest ona wyznaczana na podstawie wyników uzyskanych od uczestników badania biegłości. Badania biegłości, prowadzone za pomocą porównań międzylaboratoryjnych rozszerzonych o ocenę rezultatów są istotnym narzędziem w analizie oceny kompetencyjnej laboratoriów a także sprzyjają procesowi doskonalenia w zakresie technik pomiaru i metod pomiarowych.

4. LITERATURA

- [1] PN-EN ISO/IEC 17025:2005+Ap1:2007 *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących*
- [2] PN-EN ISO/IEC 17011:2006 *Ocena zgodności. Wymagania ogólne dla jednostek akredytujących prowadzących akredytację jednostek oceniających zgodność*
- [3] DA-05 pt. „*Polityka dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości*” [3] wydanie 5 z dnia 17.11.2011r
- [4] PN-EN ISO/IEC 17043:2011 *Ocena zgodności. Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości*
- [5] EA-4/18 pt. *Wytyczne dotyczące poziomu i częstotliwości uczestnictwa w badaniach biegłości* [5].
- [6] Przewodnik 43-1:1997 [6] *Badanie biegłości poprzez porównania międzylaboratoryjne. Część 1. Projektowanie i realizacja programów badania biegłości*
- [7] Przewodnik 43-2:1007 *Badanie biegłości poprzez porównania międzylaboratoryjne. Część 2. Wybór i wykorzystywanie programów badania biegłości przez jednostki akredytujące laboratoria*

- [8] PN-P-04600:1991 *Tekstylia. Wyznaczanie precyzji metod badań na podstawie badań międzylaboratoryjnych*
- [9] ISO 13528:2005 *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*
- [10] IUPAC, ed. 2006 *The International Harmonized Protocol For The Proficiency Testing Of Analytical Chemistry Laboratories*
- [11] PN-ISO 5725-5:2002 *Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów. Część 5: Alternatywne metody wyznaczania precyzji standardowej metody pomiarowej*

Michał Kuryło
**Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji
Sp. z o.o. w Lublinie**

Identyfikacja problemów jakości wyników w laboratorium chemicznym na wybranych przykładach

Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2005+Ap1:2007 podaje wytyczne, którymi laboratorium powinno kierować się w celu wykazania jakości uzyskiwanych wyników. W niniejszej pracy wymagania te zostały powiązane z dokumentami: Polskiego Centrum Akredytacji, organizacji EA (European co-operation for Accreditation) i ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation). W prezentacji dodatkowo przedstawiono przykłady zidentyfikowanych problemów, na które nabrałoby w rutynowej pracy laboratoriów.

Jakość wyników badań i wzorcowań laboratoriów jest wypadkową wielu czynników, których systematyczne nadzorowanie (monitorowanie) oraz ocena są konieczne i jednocześnie możliwe dzięki wdrożonemu systemowi zarządzania jakością. System zarządzania jakością powinien być odpowiedni dla zakresu działalności laboratorium, a związane z nim procedury kontroli jakości wyników analiz wprowadzone do prac analitycznych. Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2005+Ap1:2007 [1] w punkcie 5.9 podaje sposoby, którymi Laboratorium może wykazać odpowiednią jakość wyników. Są to:

- a. regularne korzystanie z certyfikowanych materiałów odniesienia i/lub wewnętrzne nadzorowanie jakości z wykorzystaniem wtórnych materiałów odniesienia;
- b. udział w porównaniach międzylaboratoryjnych lub programach badania biegłości;
- c. powtarzanie badań lub wzorcowań z wykorzystaniem tych samych lub innych metod;
- d. powtórne badania lub wzorcowania przechowywanych obiektów;
- e. korelacja wyników dotyczących różnych właściwości obiektu.

1. REGULARNE KORZYSTANIE Z CERTYFIKOWANYCH MATERIAŁÓW ODNIESIENIA I/LUB WEWNĘTRZNE NADZOROWANIE JAKOŚCI Z WYKORZYSTANIEM WTÓRNYCH MATERIAŁÓW ODNIESIENIA

Ponieważ tematyka związana ze stosowaniem materiałów odniesienia będzie przedmiotem szczegółowych rozważań innego wykładu, dla potrzeb niniejszego referatu zostanie skrócona. Z tego względu nie znajdują się tu definicje materiału odniesienia (RM), certyfikowanego materiału odniesienia (CRM) czy też materiałów wtórnych, laboratoryjnych materiałów odniesienia. Niemniej trzeba nadmienić, że prawidłowe stosowanie w analizie materiałów od-

niesienia czy lepiej certyfikowanych materiałów odniesienia, oprócz oczywistych zalet wcale nie jest proste. W rzeczywistości spotykamy się z ogromną ilością próbek czy z sytuacjami, kiedy wynik analizy zależy od składu próbki. Dodatkowo nie zawsze dostępne są odpowiednie do danego zastosowania materiały odniesienia. Użyte tu słowo „odpowiednie” jest wyrazem subiektywnym, gdyż „odpowiedni” materiał odniesienia dla np. metrologa i analityka będzie inny. Metrolog wymaga aby była to substancja bardzo czysta (lub jej roztwór) o dokładnie znanym składzie. Analityk chciałby uzyskać materiał trwały, jednorodny, z matrycą zbliżoną do prób rzeczywistych z certyfikowaną zawartością składnika/ów.

Stosowane w analityce próbki kontrolne zostały podzielone na 4 rodzaje [2]: Rodzaj I – matrycowe certyfikowane materiały odniesienia; Rodzaj II – roztwór wzorcowy, własny materiał odniesienia; Rodzaj III – próbki ślepe; Rodzaj IV – próbki badane rutynowo w laboratorium. Certyfikowane materiały odniesienia (CRM) czy materiały odniesienia zastosowane jako próbki kontrolne, analizowane w serii pomiarowej równolegle (jednocześnie) z próbkami rzeczywistymi mogą dostarczyć informacji o występowaniu i wielkości błędu systematycznego (BIAS). W przypadku większej puli wyników oznaczeń CRM rozłożonych w czasie można uzyskać informację nt. precyzji metody analitycznej.

Zgodność uzyskanego wyniku z wartością certyfikowaną można określić przy pomocy instrukcji zawartej w *Application Note 1* [3]. Wynik uważany jest za zgodny z wartością certyfikowaną gdy spełnia wymagania:

(1)

$$|X_m - X_{CRM}| < 2(u_m^2 + u_{CRM}^2)^{1/2}$$

gdzie:

X_m – wartość zmierzona;

X_{CRM} – wartość certyfikowana;

u_m – (standardowa) niepewność wartości zmierzonej (wyniku);

u_{CRM} – (standardowa) niepewność wartości certyfikowanej.

Korzystając z tej zależności można określić wartości granic ostrzegawczych i działania na karcie kontrolnej X , które będą wiązały zarówno niepewność wartości certyfikowanej oraz niepewność wyniku uzyskanego w laboratorium. I tak dla przykładu założmy że wartość certyfikowana cynku w materiale odniesienia wynosi 1000 mg/kg. Certyfikat podaje że wartość ta charakteryzuje się niepewnością ± 50 mg/kg. Wartość ta została określona przy użyciu współczynnika rozszerzenia $k = 2,131$ dla prawdopodobieństwa 95%.

Wartość u_{CRM} wynosi:

$$u_{CRM} = \frac{50 \text{ mg/kg}}{2,131} \approx 23,5 \text{ mg/kg}$$

Względną niepewność rozszerzoną ($k = 2, p = 95\%$) wyniku laboratorium określiło na 20%.

Wartość bezwzględna niepewności rozszerzonej wynosi:

$$U = \frac{1000 \text{ mg/kg} \cdot 20\%}{100\%} = 200 \text{ mg/kg}$$

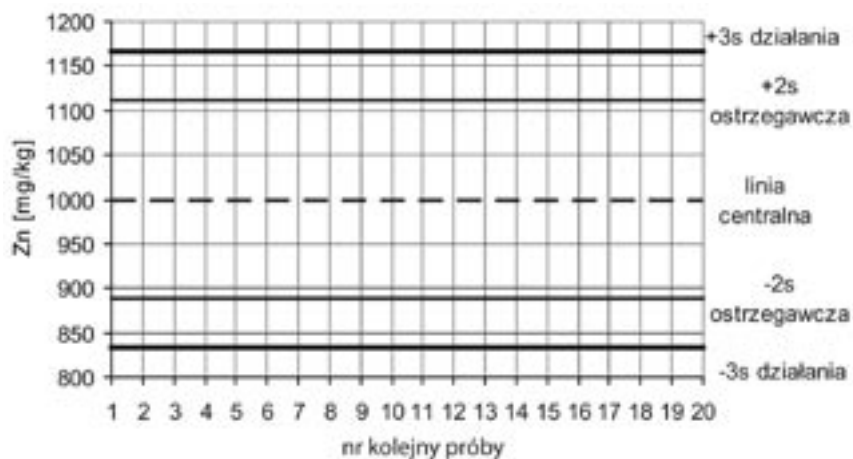
Tak więc złożona niepewność standardowa wyniku wynosi:

$$u'_m = \frac{200 \text{ mg/kg}}{2} = 100 \text{ mg/kg}$$

Z budżetu niepewności metody stosowanej przez laboratorium wynika, że udział precyzji w złożonej niepewności standardowej może wynosić do 50% jej wartości:

$$u_m = \frac{100 \text{ mg/kg} \cdot 50\%}{100\%} = 50 \text{ mg/kg}$$

Złożona niepewność standardowa metody laboratorium i wartości certyfikowanej wynosi: $u_c = (u_m^2 + u_{CMR}^2)^{1/2} = (50^2 + 23,5^2)^{1/2} \approx 55,25 \text{ mg/kg}$, co odpowiada wartości $\pm 1s$. Rozszerzona niepewność metody laboratorium i wartości certyfikowanej wynosi: $U = 2u_c = 2 \cdot 55,25 \text{ mg/kg} = 110 \text{ mg/kg}$, co odpowiada wartości $\pm 2s$ (wartość linii ostrzegawczej). Dla formalności wartość $\pm 3s$ w tym wypadku wyniesie: $165,75 \text{ mg/kg}$ (wartość linii działania). Ułożenie graficzne linii: centralnej, ostrzegawczych i działania przedstawiono na Rysunku 1:



Rysunek 1: Wzajemne ułożenie linii centralnej oraz linii ostrzegawczych ($\pm 2s$) i działania ($\pm 3s$)

W przypadku gdy wartości próbki kontrolnej znajdują się pomiędzy granicami ostrzegawczymi stosowana metoda nie powinna wzbudzać niepokoju co do jej jakości. Nawet jeżeli próbka kontrolna „wyjdzie” poza wartość linii ostrzegawczej, ale nie przekroczy linii alarmowej, a dwie poprzednie znajdowały się pomiędzy liniami ostrzegawczymi metoda nie powinna budzić niepokoju. Jeżeli na wykresie daje się zauważyć pewne tendencje, jak np. stopniowe zwiększanie lub zmniejszanie się wartości metoda może sprawiać problemy. Podobnie utrzymywanie się w dłuższym czasie wartości po jednej stronie linii centralnej, nawet w przedziale linia centralna – linia ostrzegawcza powinno być sygnałem że z stosowaną metodą może się dzieć coś niedobrego. W prezentacji zostaną przedstawione przykłady zastosowania próbek kontrolnych do wykrycia problemów ze stosowanymi metodami analitycznymi.

2. UDZIAŁ W PORÓWNIANIACH MIĘDZYLABORATORYJNYCH LUB PROGRAMACH BADAŃ BIEGŁOŚCI

Konieczność przeprowadzania badań biegłości (PT)/porównań międzylaboratoryjnych (ILC) wynika zarówno z wymagań zawartych w normie PN-EN ISO/IEC 17025:2005, jak i dokumentach Polskiego Centrum Akredytacji (PCA). Dla laboratorium akredytowanego czy starającego się o akredytację w określonej dziedzinie badań jest to jeden z podstawowych sposobów wykazania kompetencji technicznych oraz pomocą w utrzymywaniu jakości badań i wzorcowań. W dokumencie DA-05 [4] PCA wprowadziło pojęcia: 1) **poddyscyplina** - została zdefiniowana jako obszar kompetencji technicznych zdefiniowany przez co najmniej jedną technikę pomiaru, właściwość (badaną cechę) i wyrób (obiekt, grupa obiektów), które są ze sobą związane (np. oznaczanie arsenu w glebie z wykorzystaniem metody ICP-MS). 2) **Częstość**

uczestnictwa – ustalana przez laboratorium częstość, z jaką potrzebuje uczestniczyć w PT, w danej poddyscyplinie. 3) **Poziom uczestnictwa** – liczba poddyscyplin, które organizacja identyfikuje w ramach swojego zakresu, a stąd liczba określonych badań biegłości, w których uczestnictwo zaleca się uwzględnić. 4) **Porównanie międzylaboratoryjne (ILC – interlaboratory comparison)** zorganizowanie, wykonanie i ocena pomiarów lub badań tego samego lub podobnych obiektów, przez co najmniej dwa laboratoria, zgodnie z uprzednio ustalonymi warunkami. 5) **Badanie biegłości (PT – proficiency testing)** ocena rezultatów działania uczestnika względem wcześniej ustalonego kryterium, za pomocą porównań międzylaboratoryjnych.

Dokument EA-4/18 [5] pozwala jednej poddyscyplinie związanej z techniką pomiaru przypisać kilka wyrobów i/lub właściwości. Niemniej dokument mówi, że jeżeli laboratorium do tej samej poddyscypliny włącza więcej niż jedną: technikę pomiaru, właściwość lub wyrób, jednostka akredytująca ocenia czy laboratorium może uzasadnić i wykazać równoważność. Sposobem wykazania równoważności mogą być dane z walidacji metody lub zastosowanie tej samej metody znormalizowanej.

Dokument DA-05 podaje kryteria wyboru programu PT. W kryteriach wyboru laboratorium powinno uwzględnić: 1) **obiekty badań biegłości**, 2) **mierzone cechy**, 3) **wartości mierzonych cech**, 4) **opracowanie statystyczne**. Obiekty badań biegłości oraz mierzone cechy powinny być możliwie najbardziej zbliżone do tych, które laboratorium bada/mierzy w tego typu próbkach w swojej normalnej praktyce, a wartości mierzonych cech powinny znajdować się w zakresie, które laboratorium bada/mierzy w tego typu próbkach. Opracowanie statystyczne wyników powinno wykorzystywać techniki statystyczne odpowiednie do oceny osiągniętych rezultatów mierzonych cech i metod badań objętych programem, a kryteria dotyczące akceptacji osiągniętych rezultatów powinny być jednoznacznie określone.

Dokument pozwala także na organizację porównań międzylaboratoryjnych przez laboratoria we własnym zakresie. W tym wypadku organizator porównania powinien jednoznacznie określić w programie metodę ustalenia wartości przypisanej, zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17043:2011. Oczywiście wybór metod oraz kryteria akceptacji uzyskiwanych rezultatów, powinny być merytorycznie i technicznie uzasadnione oraz zaakceptowane przez uczestników porównań.

Wymagania dotyczące sposobu prezentacji osiągnięć laboratorium mogą być różne, jednak istotne jest, aby były one łatwe do interpretacji i analizy. W przypadku badań jakościowych prezentacja wyników sprowadza się do wskazania prawidłowego wyniku, natomiast w przypadku badań ilościowych zaleca się stosowanie ogólnie przyjętych miar, takich jak: wskaźnik z (wzór 2) lub liczbę E_n (wzór 3):

$$z = \frac{x - X}{\sigma} \quad (2)$$

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (3)$$

gdzie:

x – wynik uzyskany przez uczestnika,

X – wartość przypisana,

σ – kryterium przydatności do określonego celu, jako niepewność standardowa (np. odchylenie standardowe)

U_{lab} – niepewność wyniku pomiaru uczestnika badania,

U_{ref} – niepewność wartości przypisanej wyznaczonej przez laboratorium odniesienia.

Ocena osiągniętych przez laboratorium rezultatów w przypadku analizy ww. wskaźników sprowadza się do powszechnie stosowanych ocen, wg których: $|z| \leq 2$ – wynik zadowalający;

$2 \leq |z| \leq 3$ – wynik wątpliwy; $|z| \geq 3$ – wynik niezadowolający. $E_n \leq 1$ – wynik zadowolający
 $|E_n| > 1$ – wynik niezadowolający.

W przypadku uzyskania wyniku niezadowolającego, laboratorium powinno przeprowadzić działania korygujące, które pozwolą zidentyfikować i wyeliminować przyczynę niskiej jakości uzyskanego wyniku badania. W przypadku wyniku wątpliwego laboratorium powinno podjąć działania zapobiegawcze.

3. POWTARZANIE BADAŃ LUB WZORCOWAŃ Z WYKORZYSTANIEM TYCH SAMYCH LUB INNYCH METOD

Powtarzanie badań/wzorcowań przyrządów pomiarowych, wzorców wielkości fizycznych itd. jest dobrym sposobem, a często jedynym, aby potwierdzić że w stosownym wyposażeniu nie nastąpiła zmiana, która mogłaby powodować pogorszenie jakości uzyskiwanych wyników pomiarów.

Zgodnie z dokumentem EA-04/10 [6] laboratorium musi stworzyć program wzorcowania i sprawdzania parametrów wyposażenia, które ma bezpośredni wpływ na wyniki badań. Od laboratorium wymaga się, aby jako część systemu jakości, funkcjonował udokumentowany program dotyczący konserwacji, wzorcowania i sprawdzania parametrów jego wyposażenia. Dokument ILAC-G24:2007 [7] podaje czynniki jakie mogą wpływać na odstęp czasu pomiędzy wzorcownikami. Niemniej częstotliwość wzorcowań i sprawdzania parametrów powinna być określana na podstawie udokumentowanego doświadczenia i wynikać z: 1) potrzeby, 2) rodzaju i 3) wcześniejszego zachowywania się wyposażenia. Odstępy czasu pomiędzy wzorcowaniami i sprawdzeniami powinny być krótsze, niż czas jaki by upłynął do stwierdzenia, że odchylenia parametrów/wskazań wyposażenia zaczęły przekraczać dopuszczalne granice. Wstępny wybór przedziału czasu pomiędzy wzorcownikami może być oparty na: 1) zaleceniach producenta, 2) przewidywanym zakresie i intensywności użytkowania, 3) wpływowi otoczenia i środowiska, 4) maksymalnej wartości błędu i wymaganej niepewności, 5) adiustacji i/lub zmianach w przyrządzie pomiarowym, 6) wpływie wielkości mierzonej na przyrząd (np. niskie czy wysokie wartości pH na stan elektrody) oraz 7) zgromadzonych czy opublikowanych danych dotyczących podobnego wyposażenia. Podane są także sposoby weryfikacji odstępów czasu między wzorcownikami jak: 1) Zmiana automatyczna lub schodkowa, 2) Karta kontrolna, 3) Czas pracy przyrządu, 4) Ocena w trakcie użytkowania lub za pomocą „czarnej skrzynki”, 5) Inne podejścia statystyczne. Dokument podaje charakterystykę i ograniczenia wymienionych metod a także – co użyteczne – porównanie metod. Z kolei EA-04/10 podaje konkretne wytyczne - przykłady odstępów czasu pomiędzy wzorcowaniami i typowymi sprawdzeniami parametrów dla różnego wyposażenia laboratoryjnego. Niemniej dokument zaleca aby częstotliwość była oparta na potrzebach, rodzaju wyposażenia i wcześniejszych doświadczeniach laboratorium.

4. POWTÓRNE BADAŃ LUB WZORCOWANIA PRZECHOWYWANYCH OBIEKTÓW

W przypadku przechowywanych obiektów powtórne badania/wzorcowania pozwalają na wykrycie ew. zmian, jakie mogłyby wpływać na jakość uzyskiwanych wyników w laboratorium przy stosowaniu przechowywanych obiektów. Kryteria stosowane do przechowywanych w laboratorium obiektów mogą obejmować zagadnienia poruszone w punkcie 3 lub je odpowiednio rozszerzyć czy też zawęzić stosownie do prowadzonej działalności. Labora-

torium przechowuje pewną liczbę obiektów w dłuższym okresie czasu, natomiast szczególna uwaga powinna być skierowana na zachowanie właściwych parametrów środowiska tak aby ich istotne cechy nie uległy zmianie. Wiele obiektów wykorzystywanych w laboratorium chemicznym jak np. wzorce, certyfikowane materiały odniesienia, odczynniki posiadają datę ważności. Data ta określa okres gdy producent ponosi odpowiedzialność za jakość produktu przechowywanego w odpowiednich warunkach do momentu jego otwarcia. Niekiedy producenci nie podają daty ważności, zakładając że produkt (np. certyfikowany materiał odniesienia) jest ważny w okresie jego dostępności (dystrybucji). W tym okresie czasu produkt jest systematycznie badany, a w przypadku wykrycia zmian producent powinien powiadomić odbiorcę np. za pośrednictwem lokalnego dystrybutora. W przypadku wzorców wielkości fizycznych w dłuższym okresie czasu może dojść do ich „naturalnego zużycia” np.: zmiany wartości wzorców masy na skutek fizycznego uszkodzenia czy korozji materiału z którego są wykonane. Laboratorium może określić, czy ekonomicznie uzasadniony jest zakup nowych obiektów czy też ich ponowne wzorcowanie.

5. KORELACJA WYNIKÓW DOTYCZĄCYCH RÓŻNYCH WŁAŚCIWOŚCI OBIEKTU

Korelacja (łac. *correlation*-, *correlatio*, od *com*-, „razem, łącznie”; i *relation*-, *relatio*, „związek, relacja”) – współzależność, wzajemny związek. W przypadku wzorców fizycznych masy, temperatury itd. mamy jeden rodzaj wielkości i korelacja różnych właściwości obiektu praktycznie nie zachodzi. Natomiast już w przypadku prób jakie laboratorium bada rutynowo, różnymi metodami takie korelacje mogą mieć miejsce. Dla przykładu stężenie chromu (VI) podane w próbce nie powinno być większe niż stężenie chromu ogólnego. W przypadku odpowiednio prowadzonej kontroli jakości, wyszukiwanie korelacji pomiędzy różnymi właściwościami obiektu (próbki lub próbki kontrolnej) może wykazać istnienie oraz pomóc zidentyfikować przyczynę obniżenia jakości uzyskiwanych wyników. Jeżeli taka przyczyna istnieje, to zazwyczaj powoduje problemy z wieloma parametrami jakie laboratorium bada rutynowo. W prezentacji zostanie przedstawiony przykład zidentyfikowanego problemu w laboratorium dzięki przeprowadzonej korelacji uzyskanych wyników próbki z porównań międzylaboratoryjnych.

6. LITERATURA

- [1] Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2005+Ap1:2007 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących”
- [2] Dobkowski Z., Poskrobko H.: Podręcznik wewnętrznej kontroli jakości, Biuletyn Informacyjny nr 1(46)2006, POLLAB, 2006
- [3] Linsinger T.: Application Note 1 – Comparison of a measurement result with the certified value, ERM, Geel 2005
- [4] DA-05 POLITYKA DOTYCZĄCA UCZESTNICTWA W BADANIACH BIEGŁOŚCI Wydanie 5, PCA, Warszawa, 2011
- [5] Dokument doradczy EA-4/18: 2010: Wytyczne dotyczące poziomu i częstości uczestnictwa w badaniach biegłości, wyd.00, czerwiec 2010
- [6] EA-4/10: Akredytacja laboratoriów mikrobiologicznych, przegląd 02, lipiec 2002
- [7] ILAC-G24: Wytyczne dotyczące wyznaczania odstępów czasu między wzorcowaniami przyrządów pomiarowych, Wydanie 2007 (E)

Robert Gąsior
Instytut Zootechniki
Państwowy Instytut Badawczy
Centralne Laboratorium

Jak unikać podwójnego liczenia składowych niepewności?

W zależności od sposobu przeprowadzenia walidacji, pewne składowe niepewności etapów przygotowania próbki i analizy, „wchodzą” do odtwarzalności wyniku końcowego, i wówczas, unikając podwójnego liczenia cząstkowych niepewności, nie ujmujemy tych składowych w budżecie (na ogół dotyczy to precyzji pipet i kolbek, może też dotyczyć składowych niepewności krzywej kalibracji, czystości wzorca i współczynnika korygującego odzysku). Na podobnych zasadach możemy czasem nie ujmować w budżecie niektórych błędów systematycznych (biasów). Nie uwzględniamy ich w budżecie, bo albo korygujemy o nie wyniki (odzysk jako bias), albo są one małe, albo stają się losowe (w dłuższym okresie – głównie dotyczy to niepoprawności pipet i kolbek).

1. NIEPEWNOŚĆ WEWNĄTRZ LABORATORYJNA

Omówiono podstawowe podejście do szacowania niepewności wewnątrz-laboratoryjnej, oparte na budżecie niepewności, zawierającym cząstkowe niepewności, składane zgodnie z zasadą propagacji (Gonzalez i in., 2005; ISO GUM, 1993) w celu uzyskania niepewności złożonej z możliwie najbardziej istotnych i rozpoznanych składników niepewności.

Odtwarzalność

Podstawowym składnikiem niepewności jest składnik odtwarzalności.

Odtwarzalność rozumiana jako nie mniejsza niż współczynnik zmienności pojedynczych oznaczeń substancji w danym materiale przeprowadzonych w dłuższym czasie z uwzględnieniem możliwie dużej ilości składników zmienności. Określona w warunkach danego laboratorium jest odtwarzalnością wewnątrz laboratoryjną.

Składniki losowe i systematyczne

Można wyróżnić składniki losowe:

Czystość wzorca, precyzja (ściślej brak precyzji): pipet, kolbek, ważenia, standaryzacji, kalibracji, ważenia i systematyczne (bias=obciążenie):

Odzysk, poprawność (ściślej niepoprawność): pipet, kolbek, standaryzacji (spektrofotometr), kalibracji, wagi

2. JEŚLI BŁĘDÓW SYSTEMATYCZNYCH NIE KORYGUJEMY...

W przypadku wystąpienia istotnych błędów systematycznych, wyniki powinny być odpowiednio korygowane (Eurachem, 2000). Jednak często taka korekcja nie jest praktyczna, szczególnie, gdy nie mamy pewności odnośnie natury błędu oraz jego istotności. Szczegól-

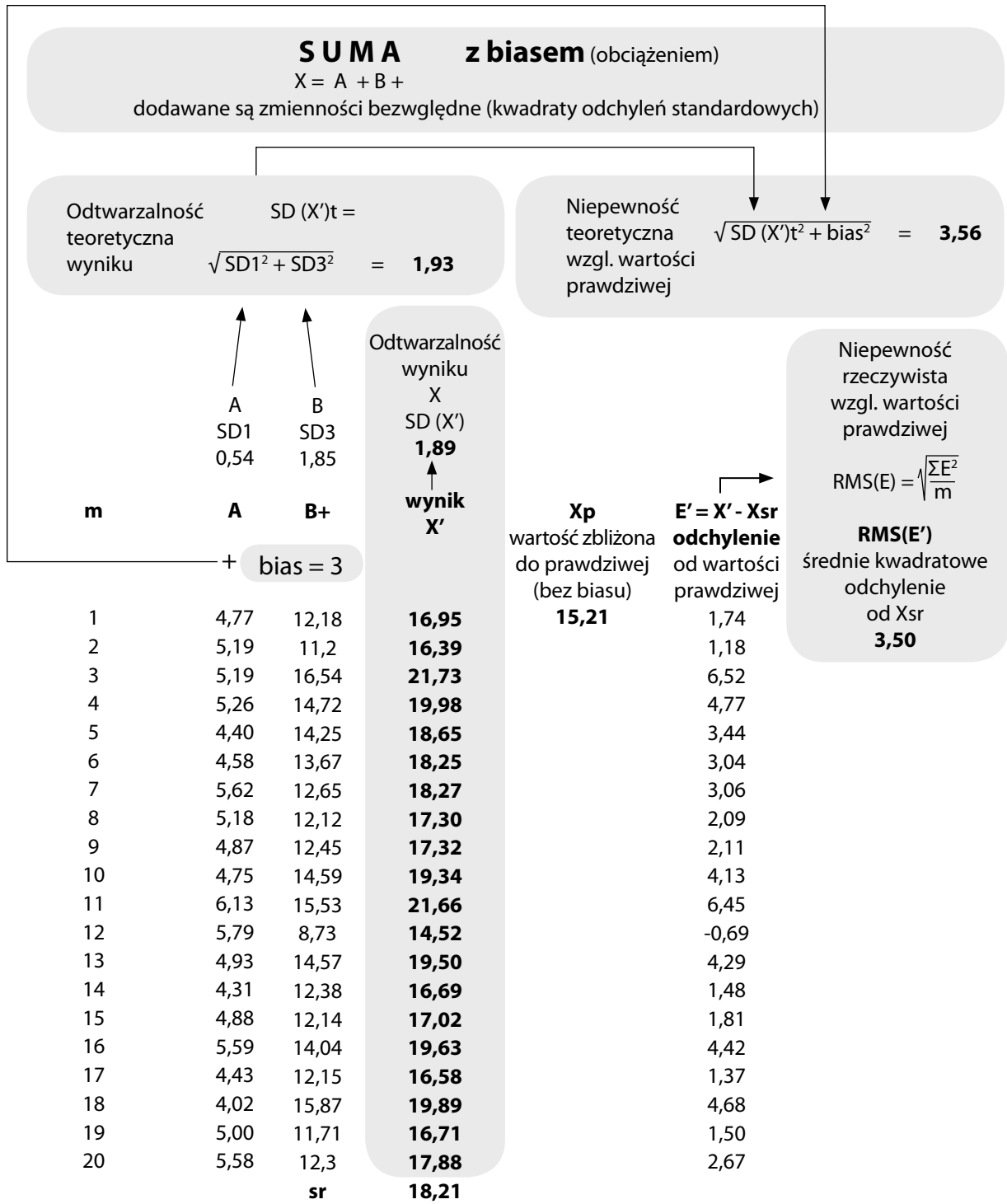
nie w przypadku, gdy błąd systematyczny nie jest duży (np. niepoprawność pipet, bias związany z odzyskiem) można, zakładając randomizację błędu, rozważyć jego włączenie (bez korekcji wyników) do budżetu niepewności. Błąd systematyczny nie wpłynie bowiem na odzwierciedlenie samego wyniku, ale wpłynie na jego wartość i niepewność względem wartości prawdziwej (Tabele 1 i 2). Jednak przy pewnych założeniach, błędów systematycznych nie musimy włączać do budżetu niepewności **.

Tabela 1: Niepewność względem wartości prawdziwej, gdy składowe niepewności nie są obciążone

<p style="text-align: center;">SUMA bez biasu (obciążenia) $X = A + B$ dodawane są zmienności bezwzględne (kwadraty odchyłeń standardowych)</p>						
Odtwarzalność teoretyczna wyniku $\sqrt{SD1^2 + SD2^2} =$		$SD(X)t =$ $\sqrt{SD1^2 + SD2^2} =$				
		Odtwarzalność wyniku X $SD(X)$ 1,84 wynik X				
				Niepewność rzeczywista wzgl. wartości prawdziwej $RMS(E) = \sqrt{\frac{\sum E^2}{m}}$ RMS(E) średnie kwadratowe odchylenie od Xsr 1,79		
m	A	B	X	Xsr = Xp wartość zbliżona do prawdziwej	E = X - Xsr odchylenie od wartości prawdziwej	
1	4,77	9,18	13,95	15,21	-1,26	
2	5,19	8,20	13,39		-1,82	
3	5,19	13,54	18,73		3,52	
4	5,26	11,72	16,98		1,77	
5	4,40	11,25	15,65		0,44	
6	4,58	10,67	15,25		0,04	
7	5,62	9,65	15,27		0,06	
8	5,18	9,12	14,30		-0,91	
9	4,87	9,45	14,32		-0,89	
10	4,75	11,59	16,34		1,13	
11	6,13	12,53	18,66		3,45	
12	5,79	5,73	11,52		-3,69	
13	4,93	11,57	16,50		1,29	
14	4,31	9,38	13,69		-1,52	
15	4,88	9,14	14,02		-1,19	
16	5,59	11,04	16,63		1,42	
17	4,43	9,15	13,58		-1,63	
18	4,02	12,87	16,89		1,68	
19	5,00	8,71	13,71		-1,50	
20	5,58	9,30	14,88		-0,33	
		sr	15,21		0,00	

§ Nie ma biasu, więc niepewność względem wartości prawdziwej można porównać do odzwierciedlenia.

Tabela 2: Niepewność względem wartości prawdziwej, gdy jedna ze składowych niepewności jest obciążona



§ Jest bias, więc niepewność względem wartości prawdziwej nie jest porównywalna do odtwarzalności.

§ Niepewność względem wartości prawdziwej zawiera składnik odtwarzalności i składnik biasu $= \sqrt{SD(X')t^2 + bias^2}$

§ bias=obciążenie=niepoprawność jest błędem systematycznym i jako taki nie zawiera się w odtwarzalności, i jeśli wyniku nie korygujemy o bias, w budżecie niepewności na ogół wyróżniamy odrębny (poza odtwarzalnością) składnik związany z niepoprawnością **.

3. WALIDACJĘ PRZEPROWADŹ TAK, ABY MOŻLIWIE NAJWIĘCEJ SKŁADNIKÓW NIEPEWNOŚCI BYŁO ZAWARTYCH W ODTWARZALNOŚCI

W budżecie niepewności składniki niepewności mogą zawierać się w odtwarzalności lub nie, w zależności od sposobu walidacji przeprowadzonej z uwzględnieniem większej lub mniejszej ilości składników zmienności. Im więcej takich składników będzie zawartych w odtwarzalności, tym mniej odrębnych składowych niepewności będzie wyróżnionych w budżecie niepewności. To, kiedy składniki są ujęte w odtwarzalności, a kiedy nie, omówiono w **Tabeli 3**. Uwaga: Walidacja powinna być przeprowadzona w sposób praktyczny i obejmować możliwie dużo składników niepewności, ale w ramach zdrowego rozsądku.

Tabela 3: Kiedy krzywa kalibracji, czystość wzorca i niepewność odzysku są zawarte w odtwarzalności, a kiedy nie

I Ł O C Z Y N S – stężenie wzorca; Ap – odczyty dla próbek; As, As' – odczyty dla wzorców S = 20 X = Sx (Ap/As) As – pojedyncza wartość bez uwidocznionej zmienności X' = Sx (Ap/As') As' – wartości wykazujące zmienność dodawane są zmienności względne CV% ²									
Niezmienna As Odtwarzalność teoretyczna wyniku CV% (X)t = $\sqrt{CV1\%^2 + 0^2}$ = 14,11					Niezmienna As' Odtwarzalność teoretyczna wyniku CV% (X')t = $\sqrt{CV1\%^2 + CV2\%^2}$ = 19,13				
1 Przypadek				Odtwarzalność wyniku	2 Przypadek				Odtwarzalność wyniku
	CV1%	CV2%		X		CV2%		X'	
	14,11	0		CV% (X)		12,91		CV% (X')	
				14,11				17,49	
m	Ap	As	s	X		As	s	X'	
		niezmienna				niezmienna			
1	5,11	9,3	20	10,99	5,11	9,3	20	10,99	
2	4,40	.		9,46	4,40	9,76		9,02	
3	5,92	.		12,73	5,92	9,44		12,54	
4	6,74	.		14,49	6,74	10,59		12,73	
5	5,46	.		11,74	5,46	9,77		11,18	
6	3,53	.		7,59	3,53	8,54		8,27	
7	4,37	.		9,40	4,37	11,66		7,50	
8	4,59	.		9,87	4,59	10,39		8,84	
9	4,47	.		9,61	4,47	9,38		9,53	
10	4,22	.		9,08	4,22	9,08		9,30	
11	4,77	.		10,26	4,77	9,18		10,39	
12	5,19	.		11,16	5,19	8,2		12,66	
13	5,19	.		11,16	5,19	13,54		7,67	
14	5,26	.		11,31	5,26	11,72		8,98	
15	4,40	.		9,46	4,40	11,25		7,82	
16	4,58	.		9,85	4,58	10,67		8,58	
17	5,62	.		12,09	5,62	9,65		11,65	
18	5,18	.		11,14	5,18	9,12		11,36	
19	4,87	.		10,47	4,87	9,45		10,31	
20	4,75	.		10,22	4,75	11,59		8,20	

1. Przypadek - § Jeśli podczas walidacji odnosiliśmy się do jednego roztworu wzorca lub też jednej krzywej kalibracji, to zmienność wyniku (a więc i odtwarzalność) nie obejmuje ani zmienności roztworu wzorca, ani zmienności krzywej kalibracji. W tym przypadku w budżecie niepewności wyodrębnia się osobny składnik zmienności (a więc też i składnik niepewności) związany z roztworem wzorcowym (krzywą kalibracji). Składnik ten bowiem nie został ujęty w odtwarzalności w budżecie niepewności.

2. Przypadek - § Jeśli podczas walidacji odnosiliśmy się do wielu roztworów wzorcowych lub też wielu krzywych kalibracji, to zmienność wyniku (a więc i odtwarzalność) obejmuje zmienność roztworów wzorcowych lub też zmienność krzywej kalibracji. W tym przypadku w budżecie niepewności nie wyróżnia się odrębnego składnika zmienności (a więc też i składnika niepewności) związanego z roztworem wzorcowym (krzywą kalibracji). Składnik ten jest już bowiem ujęty w odtwarzalności wyodrębnionej w budżecie.

Podobnie j.w., można wyróżnić przypadki dla niepewności współczynnika odzysku (mimo że wynik jest korygowany o odzysk i samego odzysku nie ujmujemy w budżecie, to rozpatrujemy niepewność tej korekty ***) i czystości wzorca (S).

Poniżej przedstawiono przykładowy budżet niepewności zawierający niepoprawność pipet i kolbek (**Tabela 4**) i nie zawierający niepoprawności pipet i kolbek (**Tabela 5**).

Tabela 4: Budżet niepewności wewnątrz-laboratoryjnej, witamina A, analizy wykonywane w powtórzeniu (n=2). **Niepoprawność pipet i kolbek ujęta w budżecie**

Składnik niepewności	Opis	Względne niepewności standardowe	
		$u_i\%$	$u_i\%^2$
Składniki wyróżnione w budżecie			
Odtwarzalność $CV\%_{rep}, n=2$ $u_1\% = \frac{CV\%_{rep}}{\sqrt{n}} = \frac{12}{\sqrt{2}} = 8,5$	u1% zawiera większość błędów przygotowania próbki i analizy chromatograficznej	8,5	72,2
Czystość wzorca Na podstawie danych producenta, z rozkładu prostokątnego: $u_2\% = a_2^*/\sqrt{3} = 1,73$	Jeden wzorzec – składnik nieujęty w odtwarzalności	1,73	3,00
Niepoprawność pipet Błąd graniczny (%) $a_i = 2^*$; $u_i\%$ z rozkładu prostokątnego: $u_5\% = a_5/\sqrt{3} = 1,15$ $u_6\% = a_6/\sqrt{3} = 1,15$ $u_7\% = a_7/\sqrt{3} = 1,15$ $u_8\% = a_8/\sqrt{3} = 1,15$	Niepoprawność ** (bias) – nie jest ujęta w odtwarzalności (w odróżnieniu od precyzji pipet – patrz Składniki nie wyróżnione w budżecie)	1,15 1,15 1,15 1,15	1,33 1,33 1,33 1,33
Niepoprawność kolbek Błąd graniczny (%) $a_{9-10}^* = 0,6; 0,6$; $u_{9-12}\%$ z rozkładu prostokątnego: $u_9\% = a_9/\sqrt{3} = 0,35$ $u_{10}\% = a_{10}/\sqrt{3} = 0,35$	Niepoprawność ** (bias) – nie jest ujęta w odtwarzalności (w odróżnieniu od precyzji kolbek – patrz Składniki nie wyróżnione w budżecie)	0,35 0,35	0,12 0,12

Niepewność odzysku - w budżecie nie ujmujemy samego odzysku jako biasu, jeśli wynik jest korygowany o odzysk (bias jest niwelowany) ^{***} . $u_4\% = \frac{CV\%_{rec}}{\sqrt{m}} = 5,2$	Odzysk nie był liczony przy każdej serii analiz – składnik niepewności odzysku nieujęty w odtwarzalności	5,2	27,0
Złożona względna niepewność standardowa, $u\%_{68}$	$\sqrt{\sum u_i\%^2} = u\%_{68}$ Względna niepewność metody $U\%_{95}$ po rozszerzeniu, $k_e=2$	10,4	
$U\%_{95} = 2 \times u\%_{68} = 20,8$			
Składniki nie wyróżnione w budżecie			
Ważenie	Składnik związany z precyzją jest już ujęty w odtwarzalności Składnik związany z niepoprawnością wagi, bias = 0 – ważenie po wytarowaniu wagi		
Standaryzacja	Sprawdzano aktywność wzorca metodą spektrofotometryczną. Sprawdzanie było regularne z każdą serią analiz, więc składowa niepewności związana ze standaryzacją jest już ujęta w odtwarzalności		
Precyzja odmierzenia (pipety)	Z każdego materiału naważano 2 próbki i przeprowadzono równoległe przez pełną procedurę obejmującą pipetowanie. Dlatego w odtwarzalności jest już ujęty składnik związany z precyzją odmierzenia pipet		
Precyzja odmierzenia (kolbki)	Z każdego materiału naważano 2 równoległe próbki i przeprowadzono przez pełną procedurę obejmującą odmierzenie objętości za pomocą kolbek. Dlatego w odtwarzalności jest już ujęty składnik związany z precyzją odmierzenia kolbek		
Krzywa kalibracji	Z każdą serią próbek analizowano roztwór wzorcowy, względem którego wyliczano zawartość witaminy w próbce. Dlatego w odtwarzalności jest już ujęty składnik związany z błędami krzywej kalibracji	Korekcja wzorzec.xls	

* a_i – granica błędu przyrządu pomiarowego lub wzorca szacowana na podstawie własnych obserwacji lub danych pochodzących od producentów, dotycząca i-tego składnika niepewności

** Czy błędy systematyczne związane z niepoprawnością pipet i kolbek można nie ujmować w budżecie niepewności? (nawet gdy wyniku nie korygujemy o bias)

Można, z trzech powodów:

1. Są to błędy na tyle małe (1-2 %), że możemy je pominąć jako nie wnoszące istotnego wkładu do niepewności złożonej (szczególnie w przypadku analiz instrumentalnych, patrz **Porównanie niepewności metody (witamina A) z Tabeli 4 i 5**)
2. Jeśli walidacja jest prowadzona w długim okresie (czasem z wykorzystaniem różnych pipet i kolbek), to można założyć, że błędy systematyczne stają się losowe (randomizacja). Są one już ujęte w odtwarzalności i aby uniknąć podwójnego liczenia składowych niepewności, w budżecie nie wyodrębniamy składnika związanego z niepoprawnością pipet i kolbek
3. Jeśli wynik korygujemy o bias, samego biasu jako takiego nie ujmujemy w budżecie niepewności (ale rozpatrujemy niepewność przeprowadzonej korekty)

*** Jeśli wynik nie byłby korygowany o odzysk (R), w budżecie niepewności należałoby wyróżnić składnik biasu sam w sobie (jak w przypadku niepoprawności). Przykładowo, R = 96%, bias wynoszący 4% dodatkowo ujmujemy w budżecie.

Tabela 5: Budżet niepewności wewnątrz-laboratoryjnej, witamina A, analizy wykonywane w powtórzeniu (n=2). **Niepoprawność pipet i kolbek nieujęta w budżecie.**

Składnik niepewności	Opis	Względne niepewności standardowe	
		$u_i\%$	$u_i\%^2$
Składniki wyróżnione w budżecie			
Odtwarzalność $CV\%_{rep}, n = 2$ $u_1\% = \frac{CV\%_{rep}}{\sqrt{n}} = \frac{12}{\sqrt{2}} = 8,5$	u1% zawiera większość błędów przygotowania próbki i analizy chromatograficznej	8,5	72,2
Czystość wzorca Na podstawie danych producenta, z rozkładu prostokątnego: $u_2\% = a_2^* / \sqrt{3} = 1,73$	Jeden wzorec – składnik nieujęty w odtwarzalności	1,73	3,00
Niepewność odzysku - w budżecie nie ujmujemy samego odzysku jako biasu, jeśli wynik jest korygowany o odzysk (bias jest niwelowany)***. $u_4\% = \frac{CV\%_{rec}}{\sqrt{n}} = 5,2$	Odzysk nie był liczony przy każdej serii analiz – składnik niepewności odzysku nieujęty w odtwarzalności	5,2	27,0
Złożona względna niepewność standardowa, $u\%_{68}$	$\sqrt{\sum u_i\%^2} = u\%_{68}$ Względna niepewność metody $U\%_{95}$ po rozszerzeniu, $k_e = 2$	10,1	
$U\%_{95} = 2 \times u\%_{68} = 20,2w$			

4. PORÓWNANIE NIEPEWNOŚCI METODY (WITAMINA A) Z TABELI 4 i 5

ad Tabela 4: Niepewność metody z niepoprawnościami pipet i kolbek

Względna niepewność metody $U\%_{95}$ po rozszerzeniu, $k_e=2$
$U\%_{95} = 2 \times u\%_{68} = \mathbf{20,8}$

ad Tabela 5: Niepewność metody bez niepoprawności pipet i kolbek

Względna niepewność metody $U\%_{95}$ po rozszerzeniu, $k_e=2$
$U\%_{95} = 2 \times u\%_{68} = \mathbf{20,2}$

§ Pominięcie składników biasowych związanych z niepoprawnością pipet i kolbek praktycznie nie zmieniło niepewności złożonej metody.

5. LITERATURA

- [1] EURACHEM/CITAC GUIDE CG4 (2000) Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd edn. <http://www.citac.cc/QUAM2000-1.pdf>
- [2] Gonzalez AG, Herrador MA, Asuero AG (2005) Accred Qual Assur 10:149-154
- [3] ISO (1993) Wyrażanie Niepewności Pomiaru Przewodnik (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement). Główny Urząd Miar, Warszawa; ISBN 83-906546-1-x

Wpływ przygotowania próbek na miarodajność wyników

1. WPROWADZENIE

Pobranie próbek i przygotowanie ich do analizy jest podstawowym źródłem niepewności analizy i poważnym problemem walidacji metody. Na dodatek jest to problem mocno nie doceniany przez analityków. Pobranie próbki jest w rzeczywistości pierwszym stopniem procesów pomiarowych, niepewność pobrania próbki stanowi składową niepewności pomiaru. Fizyczne przygotowanie próbki w terenie lub laboratorium (tj. filtrowanie, zakwaszanie, suszenie, ucieranie, podział) jest również częścią procesów pomiarowych i stanowi ważne źródło niepewności, musi być włączane do procesów walidacji. Kolejnym etapem jest chemiczne przygotowanie próbki do analizy (tj. roztwarzanie, ekstrakcja, zagęszczanie). W całym toku analitycznym odgrywają dużą rolę również proste działania metrologiczne: odmierzenie roztworów i ważenie.

2. POBIERANIE PRÓBEK

Niepewność pobrania próbki zależy od jednorodności próbki, jej wielkości oraz metody pobierania próbki w terenie oraz pobrania próbki testowej w laboratorium. Obciążenie pobrania próbki pierwotnej może przekraczać 1000% a próbki wtórnej 50% - P. Gy. (Gy P. „Sampling for analytical purposes”, 1998).

„Metoda poboru próbek oraz sposób jej realizacji może mieć bardzo duży wpływ na możliwości rozwiązania problemu klienta przy pomocy uzyskanego w laboratorium wyniku analitycznego” – prof. Michael H. Ramsey

Walidacja metody pobierania próbek jest trudna mimo stosowania metod znormalizowanych, a błędy popełniane w czasie pobierania różnego rodzaju próbek mogą być olbrzymie. Poważnym problemem jakości pobierania próbek jest ocena występowania błędów systematycznego oraz ocena precyzji. Ocena precyzji prowadzona jest na podstawie pobierania próbek podwójnych, znacznie trudniejsza jest ocena poprawności pobrania próbek. Analityka chemiczna dysponuje materiałami odniesienia z certyfikowaną zawartością lub stosuje metodę dodatku wzorca. W pobieraniu próbek są już pierwsze próby stosowania „pola odniesienia” z ustaloną zawartością zanieczyszczeń. Na polach tych organizuje się badania biegłości w pobieraniu próbek. Podczas badania biegłości dla 9 uczestników w ocenie gleby zanieczyszczonej ołowiem na poziomie 6296 ppm (pole wcześniej dokładnie przebadano ustalając stopień zanieczyszczenia historycznego wytopami z XIV-XVI wieku) otrzymano błąd względny pomiaru uczestników od 4% do 100%, w tym błąd 5 uczestników przekroczył 26%. Uczestnikami badania biegłości były rutynowane laboratoria badające gleby. W innym bada-

niu poszukiwano punktowego zanieczyszczenia gleby stworzonego sztucznie przez rozsypanie fosforanów, 9 uczestników uzyskało wskaźnik Z od 0,45 do 6,09 a niepewność lokalizacji punktu zanieczyszczenia wyniosła 86%. W badaniach ścieków i wód stosują się badania biegłości polegające na pobieraniu próbek podwójnych przez zespoły uczestniczące w badaniach.

Tabela 1: Źródła błędów występujące podczas pobierania próbek

Etapy pobierania wymagające decyzji	Możliwe źródła błędów
Zdefiniowanie i podział pola	Niejednorodność próbki; przestrzenna i/lub czasowa zmiana zanieczyszczenia; gorący punkt
Metoda pobierania	Brak reprezentatywności; rozkład niestatystyczny; zanieczyszczenie lub utrata analitu
Liczba próbek	Tylko kilka powtórzeń; brak reprezentatywności
Masa próbki	Brak reprezentatywności
Moment pobierania	Zmiany sezonowe; warunki klimatyczne
Pobieranie: - warunki eksperymentalne - opakowanie - przechowywanie podczas pobierania	- Efekty matrycowe; ługowanie lub osadzanie - Zanieczyszczenie lub ekstrakcja przez wyposażenie lub pojemnik; lotność - Zanieczyszczenie lub utrata przez lotność; chemiczne reakcje

Tabela 2: Niepewność pomiaru z udziałem pobierania próbek na podstawie wyników badań biegłości

Rodzaj próbek	Metoda kontroli	Ilość celi opróbowania	Niepewność
Gleby	Próbki podwójne	>20 celi pobrania	Pomiaru 20 ÷ 90% Poboru 0 ÷ 99%
Żywność	Próbki podwójne	>20 typów żywności	Pomiaru 20 ÷ 90%
Gazy składowiskowe	Badania biegłości	3 otwory	Pomiaru 9 ÷ 90%
Gazy składowiskowe	Porównanie	1 otwór	Pomiaru 20 ÷ 90%

Pomiar obejmuje pobranie próbki i jej analizę

„Jeżeli niepewność pobrania próbki nie jest znana to powstaje pytanie czy jest sens analizowania tej próbki” – dr Pentti Minkinen

Tabela 3: Przykład ogólnego budżetu niepewności pomiaru próbek gleb

Źródło niepewności	Próbka analityczna	Udział źródła niepewności
Kalibracja instrumentalna	Wzorce kalibracyjne	4,7%
Przygotowanie metody	Laboratoryjne próbki kontrolne	9,3%
Efekty matrycowe	Próbki matrycowe	14%
Analiza próbek		Razem: 28%
Pobieranie próbek i podpróbek	Próbki podwójnie pobierane	18,6%
Strategia opróbowania	Próbki polowe	20,9%
Wpływ materii z miejsca pobierania	Próbki z badania całego terenu	32,5%
Pobieranie próbek		Razem: 72%

3. PRZYGOTOWANIE MECHANICZNE PRÓBEK

Kruszenie, ucieranie i przesiewanie próbek

Podczas przygotowania mechanicznego próbek występuje możliwość zanieczyszczenia próbek metalami wchodzącymi w skład szczęk łamaczy i kruszarek oraz materiałów z których zostały wykonane moździerze oraz sita. Zanieczyszczenie próbki ubogiej w składniki przez próbkę mocno zanieczyszczoną następuje w przypadku nie wystarczającego oczyszczania urządzeń pomiędzy próbkami. Wiele laboratoriów nie czyści moździerzy, pomiędzy ucieraniem kolejnych próbek przez ucieranie czystego piasku kwarcowego (za tą czynność żąda się często dodatkowych opłat). Stosuje się tylko czyszczenie sprężonym powietrzem.

Zanieczyszczenie przez sito stalowe – ślady Cr, Co, Fe, Mn, Ni i Zn. Sito nylonowe nie wprowadza zanieczyszczeń nieorganicznych ale dosyć szybko zmienia się średnica oczek w wyniku małej odporności na rozciąganie.

Podział próbki przez kwatrowanie może mieć spory wpływ na reprezentatywność próbki, może również nastąpić zanieczyszczenie próbki przez materiał dzielnika (gdy jest metalowy).

Opakowanie próbek po utarciu może być również źródłem zanieczyszczenia, szczególnie niekorzystne mogą być torebki papierowe (ścieranie powierzchni papieru przez pył).

Tabela 4: Możliwość zanieczyszczenia próbek podczas ucierania

Materiał moździerza	Pierwiastki zanieczyszczające (ppm)
Stal chromowa	Cr-397, Cu-2000, Fe>2000, Mn-12, Ni-7, Zn-11
Stal węglowa	Cr-6, Cu-10, Fe>2000, Zn-32, Ti-19
Węglik wolframu	Co-116, Ti-124, Ta-662, W>2000
Korund	Al>2000, Cr-225
Węglik boru	B-23
Ceramika aluminowa	Al>2000, Cu-61, Fe-34, Ga-21
Cyrkon	Al-2000, Cu-23
Agat	Ślady: B, Cu, Si-200

Tabela 5: Zależność oznaczenia zawartości jodu w odżywcze dziecięcej od wielkości odważki analitycznej

Zawartość jodu/Odważka	1g	5g	250g
Maksymalna oznaczona zawartość	17	13	10
Minimalna oznaczona zawartość	0,1	5	8
Mediana	1	10	9

Tabela 6: Reprezentatywność próbki gleby w zależności od wielkości ziarna

Grubość ziarna (mm)	Wielość próbki (g)	
	minimalna	optymalna
4	44	150
2	5,3	20
1	0,68	2,5
0,16	2,7 mg	10 mg
0,1	0,68 mg	2,5 mg

4. PRZYGOTOWANIE CHEMICZNE PRÓBEK

Błędy roztwarzania próbek

W zależności od sposobu przeprowadzania próbki do roztworu mogą występować różne przypadki popełniania błędów. Probki mogą być niecałkowicie roztworzone przez mieszaninę kwasów. Niektóre odporne minerały (wolframu, cyny, tytanu, cyrkonu itd.) będą wymagały zastosowania stapiania z topnikami (dotapianie nie rozpuszczonej pozostałości). W procesie roztwarzania, spopielenia i stapiania może nastąpić utrata pierwiastków i związków w wyniku ich lotności.

Straty w wyniku lotności

Straty **Hg** podczas ogrzewania i poprzez ścianki naczyń polietylenowych. Straty w wyniku tworzenia lotnych wodorków w czasie rozpuszczania w kwasach nieutleniających: **S, P, As, Sb, Bi, Se, Te**. Straty przy skrawaniu i cięciu: **Al, Fe** (dowodem tego jest zapach H_2S lub PH_3). Straty lotnych chlorków przy odparowywaniu kwaśnych roztworów: **Hg (II), As (III), Sb (III), Sn (IV), Ge (IV), Te (IV)**. Chrom w formie **Cr (III)** jest tracony w postaci Cr_2OCl_2 przy ogrzewaniu z $HClO_4$ lub H_2SO_4 (w temp. powyżej $150^\circ C$). Aby zapobiec utracie składników lotnych należy stosować roztwarzanie w naczyniach zamkniętych (oznaczanie: **boru, krzemu**), stosować niskie temperatury, używać długich naczyń reakcyjnych (**rtęć**) lub stosować chłodnice zwrotne.

Potencjalne źródła niepewności rozkładu kwasowego próbki

- 1) Pobranie 1g próbki z próbki laboratoryjnej (reprezentatywność, uziarnienie)
- 2) Ważenie (błąd ważenia, wzorcowanie wagi)
- 3) Roztworzenie kwasami (odmierzenie objętości, wzorcowanie pipet, ustalenie pH, zanieczyszczenie, straty, wydajność rozkładu) – wielokrotne dodawanie kwasu
- 4) Ślepa próba odczynnikowa (zanieczyszczenie)
- 5) Ślepa próba roztwarzania (zanieczyszczenie)
- 6) Rozcieńczanie roztworu do 50 ml (błąd dopełnienia do kreski, kalibracja kolby, zanieczyszczenie)
- 7) Warunki środowiskowe (zanieczyszczenie atmosfery)
- 8) Trwałość roztworu (adsorpcja na ściankach, czas, temperatura)

5. BŁĘDY CZYNNOŚCI ODMIERZANIA

Błędy ważenia

- 1) Pływalność wagi – wpływ różnicy wyporu powietrza przez objętość odważnika a przedmiotu ważonego
- 2) Błędy wzorców masy
- 3) Ruch powietrza w pokoju wagowym
- 4) Tarcie ruchomych części wagi
- 5) Osiadanie kurzu na wadze i wzorcach masy
- 6) Dryf kalibracji wagi w czasie i w zależności od temperatury środowiska
- 7) Wpływ rozszerzalności termicznej części wagi
- 8) Działanie pola magnetycznego na metalowe części wagi
- 9) Działanie elektrostatyczne (suche powietrze w pokoju wagowym i rodzaj wykładziny podłogowej)

- 10) Reakcje chemiczne powietrza z ważonymi substancjami i korozja wagi
- 11) Kondensacja wilgoci na wadze i przedmiocie ważonym (wpływ niskiej temperatury)
- 12) Odparowanie wody z ważonych próbek
- 13) Ruchy konwekcyjne powietrza z powodu gorącej lub zimnej próbki
- 14) Wibracje i ruchy sejsmiczne
- 15) Wpływ wysokości nad poziomem morza

Błąd odmierzenia roztworów

Błąd odmierzenia roztworów - może być to „błąd elementarny” sumujący się lub kompensujący z innymi tego typu błędami, w kierunku błędu przypadkowego, ale przy większej wartości może mieć cechę błędu grubego, a nawet może nabrać znamiona błędu systematycznego.

Przy pipetowaniu roztworów w laboratoriach często nie stosuje się poprawek na różnicę temperatury otoczenia i temperatury kalibracji pipety oraz na lepkość roztworu odmierzanego i roztworu kalibracyjnego. Błąd pipetowania pipetą automatyczną przy zbyt głębokim zanurzeniu pipety ponad 3 mm i przechyleniu jej od pionu o kąt 30° wynosi około 1,2%. Przy pipetowaniu w temperaturze 30°C pipetą kalibrowaną w 22°C błąd wynosi 2%. Przy pipetowaniu cieczy organicznej pipetą kalibrowaną na wodę destylowaną popełniamy błąd około 0,6%.

Sposób unikania błędów odmierzenia roztworów

- 1) Stosowanie dobrych cechowanych naczyń
- 2) Wysoka czystość stosowanych naczyń (bardzo dobre umycie i odtłuszczenie naczyń, stosowanie odpowiednich roztworów myjących)
- 3) Poprawka na temperaturę cechowania naczyń
- 4) Regularne sprawdzanie biuret i pipet automatycznych
- 5) Najlepszym sposobem jest stosowanie odmierzenia roztworów poprzez ważenie

6. ZANIECZYSZCZENIE PRÓBEK PRZEZ NACZYNIA, NARZĘDZIA I ATMOSFERĘ LABORATORIUM

Zanieczyszczenie próbek przez naczynia i narzędzia laboratoryjne

Naczynia laboratoryjne wykonywane są z różnych materiałów zawierających szereg pierwiastków, czasami w dużych ilościach, oznaczanych w trakcie analizy na poziomach śladowych. Nie ma naczyń całkowicie odpornych na wymywanie przez stosowane roztwory, nawet w przypadku wody. Naczynia wykonane z tworzyw sztucznych zanieczyszczone są przez plastyfikatory oraz zanieczyszczenia wprowadzone podczas produkcji.

Z naczyń polietylenowych typu HDPE (wysokiej gęstości) mogą wymywać się: **Ca, Mg, Si, Ti, Al, Na** na poziomie ppm oraz **Cr, V i Fe** na poziomie ppb (przy produkcji tych tworzyw stosuje się katalizatory glinowo-krzemowe). Z naczyń polietylenowych typu **LDPE** (niskiej gęstości) wymywają się związki organiczne, nie wymywają się metale (w ich produkcji stosowana jest kataliza organiczna). Naczynia kwarcowe oprócz Si zawierają domieszki **Na, Al, Fe, Mg i Ti**, a naczynia z teflonu (fluoropolimery) nie są tak czyste jak się uważa, mogą zawierać: **Al, Ca, Cu, B, Na, Fe i Mg**, wymywa się z nich jony: siarki, chloru i fluoru.

Innym źródłem zanieczyszczenia mogą być różnego rodzaju narzędzia stosowane podczas pobierania próbki i przy różnych operacjach na próbkach. W czasie pobierania próbek przy pomocy próbników, strzykawek, łopatek, skalpeli wykonanych z metali możliwe jest zanieczyszczenie próbek przez: **Mn, Cr, Ni, Co, Cu** oraz inne metale. W czasie suszenia próbek

w suszarkach, ogrzewania nad palnikiem, ogrzewania na płytach grzewczych oraz podczas prażenia w piecach elektrycznych może nastąpić zanieczyszczenie materiałami konstrukcyjnymi lub zanieczyszczeniami wprowadzonymi do układu grzewczego podczas uprzednich prac. W czasie pobierania próbek roztworowych za pomocą pipet może nastąpić zanieczyszczenie metalami: **Fe** (końcówki niebieskie) lub **Cd** (końcówki żółte).

Zanieczyszczenia spowodowane pyłami z atmosfery laboratoryjnej

Powietrze w laboratorium zawiera wiele pyłów pochodzących z: podłogi, ścian, sufitu, mebli, urządzeń laboratoryjnych, pracujących w nim ludzi i ich ubrań oraz z zasysanego powietrza. Wpływ ma również otoczenie laboratorium oraz „historia analityczna laboratorium”. Na przykład laboratoria analityczne służb geologicznych, środowiskowych lub gleboznawczych będą „wzbogacone” w pierwiastki stanowiące główne składniki próbek geologicznych: **Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg**.

Bardzo ważnym elementem procesu analitycznego są roztwory wzorcowe, ich jakość, wiarygodność i trwałość. Duże znaczenie ma czas i sposób przechowywania roztworów.

- Na butelce z wzorcowym roztworem należy zanotować datę przygotowania wzorca oraz daty kolejnych kontroli.
- Nowa partia wzorców powinna być porównana z poprzednimi wzorcami (dopuszczalna różnica < 5 %).
- Zalecane jest posiadanie osobnych wzorców atestowanych do kontroli własnych wzorców przygotowywanych przez laboratorium (inna seria).

Co zrobić jeżeli wzorzec przekroczył datę ważności podaną przez producenta

(wg CAEAL Kanada 2003)

Opcja 1 – wycofać przeterminowany wzorzec.

Opcja 2 – zrewalidować wartość atestowaną (stworzyć domowy protokół walidacji/potwierdzenia):

- 1) laboratorium musi zademonstrować przy pomocy uzyskanych danych, że przeterminowany wzorzec nadal jest przydatny do określonego celu,
- 2) te dane muszą (opracowane statystycznie) udowodnić, że wzorzec posiada akceptowalną niepewność zgodną z podaną w atestacji,
- 3) jeżeli wzorzec nie miał podanej niepewności w atestacji laboratorium powinno ustalić kryteria stosowalności dla wzorca używanego po okresie ważności.

Podczas przechowywania próbek wody deszczowej i strumieniowej bez zabezpieczenia (utrwalenie i schłodzenie) traci się w ciągu 6 dni, przy stężeniu > 0,1 mg/L: 90% azotu amonowego, 50% tlenków azotu, 84% azotu Kjeldahla, a przy stężeniu > 1 mg/L: 67% fosforu całkowitego.

Tabela 7: Trwałość roztworów wzorcowych w zależności od stężenia (Merck, 2004)

Stężenie (µg/ml)	Czas przechowywania
1000	jeden rok
100	miesiące
10	tygodnie
1 ÷ 10	48 godzin
<1	jeden dzień

Tabela 8: Straty metali przez adsorpcję na ściankach butelek ze szkła i polietylenu po przechowywaniu wody rzecznej przez 30 dni

Naczynia	Zakwaszenie	Cd %	Al %	Fe %	Co %	Mn %	Pb %
Pyrex	2,5 jed. pH	0	0	30	0	0	40
Nalgene	2,5 jed. pH	0	0	10	0	0	40
Pyrex	8 jed. pH	30	80	100	30	90	80
Nalgene	8 jed. pH	0	40	60	0	80	80

Po zakwaszeniu wody do 1,6 jed. pH nie stwierdzono strat Fe i Pb.

Tabela 9: Czystość kwasów cz.d.a. (ng/g)

Kwas	Pb	Ba	Cu	Ni	Zn	Fe	Cr	Ca	K	Mg	Na
HCl	0,5	2	4	6	2	20	2	-	-	-	-
HNO ₃	0,2	8	20	20	4	24	6	30	10	-	-
HClO ₄	2	>1000	11	8	7	330	10	760	200	500	60
HF	0,8	0,5	3	12	4	110	20	14	28	10	100

Zanieczyszczenia pochodzące od człowieka

Pot ludzki zawiera: **Ca, Mg, Pb, K, NH₄, SO₄, PO₄** i **Cd** (szczególnie palacze tytoniu).

Kosmetyki mogą zawierać duże ilości: **Al, Be, Ca, Cu, Cr, K, Fe, Mn, Ti** i **Zn**.

Farba do włosów zawiera **Pb (OCH₃)₂**.

Szampon anty-łupieżowy zawiera **Se**.

Tusz do rzęs zawiera **Hg**.

Mleczko kosmetyczne zawiera **ZnO**.

Zegarki i biżuteria zawierają wiele różnych pierwiastków: **Ag, Au, Cu, Cr**.

6. PODSUMOWANIE

PRZYCZYNY BŁĘDÓW W ANALIZIE CHEMICZNEJ

- 1) Błędy czynności przygotowawczych: ważenia i odmierzenia
- 2) Zanieczyszczenie podczas pobierania i przechowywania próbek
- 3) Niejednorodność próbek
- 4) Zanieczyszczenie próbek lub roztworów próbek podczas przygotowywania do analizy: narzędziami, naczyniami, odczynnikami, atmosferą laboratoryjną
- 5) Adsorpcja lub desorpcja z powierzchni np.: naczyń, filtrów, osadów
- 6) Straty z powodu lotności
- 7) Zmiany w trakcie reakcji chemicznych
- 8) Wpływ matrycy
- 9) Nietrwałość roztworów
- 10) Nieprawidłowość substancji z których wykonano wzorce (stechiometria)
- 11) Błędy przygotowania chemicznego próbek do analizy:
 - niepełny rozkład,
 - straty analitu,
 - zanieczyszczenie.
- 12) Błędy metodyczne

13) Błędy pomiaru instrumentalnego

14) Błędy obliczeniowe:

- przeliczenia
- błędne jednostki

15) Błędy kontroli jakości:

- brak kontroli,
- zbyt rzadka kontrola,
- nieprawidłowa kontrola.

Małgorzata Niziurska
Michał Wieczorek
Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych
Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie

Wpływ materiałów pomocniczych na miarodajność wyników badań

W artykule scharakteryzowano pojęcie miarodajności wyników badań w odniesieniu do badań cech fizycznych wyrobów budowlanych. Opisano ponadto czynniki warunkujące miarodajność wyników badań. Omówiono wpływ wyposażenia podstawowego na wyniki badań ze szczególnym uwzględnieniem materiałów pomocniczych na przykładzie badań normowych klejów do płytek. Wyniki badań jednoznacznie wskazały, że przyczepność kleju do okładziny ceramicznej jako materiału pomocniczego jest warunkowana nie tylko właściwościami kleju, ale również rodzajem płytek.

1. MIARODAJNOŚĆ WYNIKÓW BADAŃ

Laboratoria w swoich politykach jakości podkreślają szczególnie dążenie do wykonywania badań na optymalnym poziomie jakościowym i zapewniają, że uzyskiwane przez nie wyniki są miarodajne, obiektywne i spełniają aktualne krajowe, europejskie lub światowe standardy. Pojęcie jakości w odniesieniu do badań może być rozumiane jako dążenie do dostarczenia zleceniodawcom wyników miarodajnych. Oznacza to, że laboratoria dokładają wszelkich starań, aby wynik każdego badania był:

- **wiarygodny**, a więc wartość rzeczywista badanej cechy znajdowała się, z określonym prawdopodobieństwem, wewnątrz przedziału: wynik pomiaru/badania \pm niepewność;
- **użyteczny**, a więc pozwalał zleceniodawcy rozwiązać jego problem;
- **rzetelny**, a więc laboratorium w trakcie realizacji pracy postępowało zgodnie z dobrą praktyką profesjonalną.

Wynik wiarygodny oznacza spełnienie warunku właściwej wartości diagnostycznej. W typowych, aparaturowych badaniach laboratoryjnych, międzynarodowe standardy jakości pracy wymagają poza podaniem samego wyniku badania, określenia dokładności dokonanych pomiarów, a także umiejętności oszacowania niepewności stosowanej metody pomiarowej.

Niepewność wyniku pomiaru charakteryzuje rozrzut wartości (szerokość przedziału) wewnątrz którego z zadowalającym prawdopodobieństwem znajduje się rzeczywista wartość wielkości mierzonej. Dokładna znajomość wartości wielkości mierzonej wymaga nieskończonej ilości informacji. Zjawiska wpływające na niepewność, a tym samym na fakt, że wyniku pomiaru nie można wyrazić za pomocą jednej wartości, są nazywane źródłami niepewności. W praktyce istnieje wiele możliwych źródeł niepewności pomiaru. Jako podstawowe należy wymienić:

- niepełną definicję wielkości mierzonej,
- niedoskonałe zdefiniowanie wielkości mierzonej,
- niepełną znajomość wpływu otoczenia lub niedoskonały pomiar warunków otoczenia,

- błędy w odczycie wskazań przyrządów,
- klasy dokładności przyrządów pomiarowych, niedokładne wartości danych otrzymywanych ze źródeł zewnętrznych: wartości przypisane wzorcom i materiałom odniesienia, stałe przyjmowane do obliczeń,
- niedoskonałość metody pomiarowej,
- czynnik ludzki.

Za wiarygodnego uważa się tego laboranta, który nie tylko posiada stosowne kompetencje (wiedzę i doświadczenie), odpowiednią aparaturę pomiarową, umie się nią posługiwać, ale również zdaje sobie sprawę z istniejących zagrożeń dla jakości wykonywanych badań. Niezbędnymi do uzyskiwania wiarygodnych wyników badań są więc wysokie kompetencje personelu, odpowiednie warunki lokalowe i środowiskowe, nadzorowane wyposażenie pomiarowe i badawcze oraz zwalidowane metody badawcze.

Zdając sobie sprawę ze źródeł niepewności można odpowiednio zaplanować i nadzorować przebieg badań, tak aby kontrolować i eliminować najpoważniejsze z nich oraz właściwie zinterpretować uzyskane wyniki przy formułowaniu wniosków końcowych z badań.

Wynik użyteczny oznacza właściwie dobraną do celu metodę badawczą, ze stosownie zinterpretowanymi wynikami, tak aby oparte na nich wnioski końcowe z przeprowadzonych badań były użyteczne i sformułowane w sposób zrozumiały nie tylko dla specjalistów w danej dziedzinie nauki i techniki, ale przede wszystkim dla odbiorcy wyniku.

Pod pojęciem tym mieści się również dążenie do dostarczania wyników w rozsądnym czasie, takim aby można go było wykorzystać do podjęcia właściwej decyzji w wymaganym terminie. Z drugiej jednak strony trzeba zdawać sobie sprawę z wymogów czasowych koniecznych dla zastosowanych w danym przypadku metod badawczych.

Wynik rzetelny oznacza, że laboratorium w trakcie badań dokładało wszelkiej staranności, aby nie dopuścić do utraty lub niepożądanego zmiany cech powierzonego przedmiotu badań, a wszelkie czynności badawcze wykonane były zgodnie z aktualnymi standardami pracy laboratoryjnej.

2. CZYNNIKI WARUNKUJĄCE MIARODAJNOŚĆ WYNIKÓW BADAŃ

Do podstawowych wymogów warunkujących miarodajność wyników należy zaliczyć:

- **reprezentatywność** próbki
- **jednorodność** próbki,
- **selektywność** metody analitycznej,
- **losowość** próbek.

Próbka jest **reprezentatywna**, jeżeli struktura badanej cechy w próbce nie różni się od struktury tej cechy w populacji generalnej. Uzyskanie próbki reprezentatywnej jest możliwe przy zapewnieniu w pełni losowego (przypadkowego) sposobu wyboru elementów z populacji generalnej w czasie (np. z ciągu procesu produkcyjnego) lub przestrzeni (np. z opakowania zbiorczego). Dokładność wyników analiz zapewnia się przez pobranie odpowiedniej ilości próbek pierwotnych lub zwiększenie masy pobieranych próbek. Z zaplanowanej ilości próbek pierwotnych przygotowuje się próbkę ogólną, która poddawana jest badaniom.

Próbka **jednorodna** ma jednakowe właściwości w całej objętości. Jest to bardzo istotne szczególnie w przypadku małej masy próbki pobranej do analizy.

Selektywność metody jest to możliwość zastosowania niniejszej procedury do wykrywania lub oznaczania tylko niewielkiej liczby składników. Selektowność metody zależy między innymi od parametrów zastosowanej aparatury, a także może zależeć od selektywności uży-

tych składników. Cecha ta jest głównie funkcją opisanej techniki pomiaru, ale może wahać się w zależności od klasy związku lub matrycy. Ważna jest jednakże niezależność wyniku od wpływu składników matrycy.

W przypadku doboru **losowego** każda jednostka zbiorowości generalnej ma jednakową szansę dostania się do próby. Najczęściej stosuje się dobór losowy prosty oraz dobór warstwowy lub wielostopniowy. Losowy dobór próby pozwala uniknąć systematycznego zniekształcania wyników badań, umożliwia kontrolę pracy badawczej oraz założenie błędu losowania.

Potwierdzeniem kompetencji laboratorium do uzyskiwania miarodajnych wyników jest certyfikat akredytacji wydawany przez Polskie Centrum Akredytacji na podstawie oceny zgodności z między innymi z normą PN-EN ISO/IEC 17025 [1].

Norma PN-EN ISO/IEC 17025 [1] stanowi zbiór wymagań dotyczących kompetencji do przeprowadzenia badań/wzorcowań przy wykorzystaniu metod znormalizowanych, nieznormalizowanych i własnych wypracowanych przez laboratorium. Część normy opisująca kompetencje techniczne zawiera informacje na temat wymagań dotyczących zagadnień technicznych, zapewniających miarodajność badań i wzorcowań przeprowadzanych przez laboratorium, co przy ich spełnieniu pozwala na zapewnienie spójności pomiarów i ich dokładności.

Laboratorium musi monitorować w sposób planowany procesy badań i wzorcowań pod kątem ich miarodajności. Wyniki uzyskane w trakcie pomiarów powinny być analizowane z wykorzystaniem metod i technik statystycznych. Norma wskazuje podstawowe rodzaje działań wykorzystywane do monitorowania badań i wzorcowań jak szacowanie niepewności pomiaru oraz systematyczne sprawdzenia obliczeń i przenoszenia danych.

Do monitorowania jakości badań i wzorcowań odnoszą się między innymi punkty 5.4. Zapewnienie jakości wyników badania i wzorcowania oraz punkt 5.6 Spójność pomiarowa: „Przedstawione w normie ogólne wymagania dotyczące zapewnienia spójności pomiarowej w powiązaniu z wymaganiami dotyczącymi nadzorowania wyposażenia pomiarowego – punkt 5.5 Wyposażenie – powinny być uwzględnione przez laboratoria przy projektowaniu i wdrażaniu systemu zarządzania w obszarze swojej działalności, w odniesieniu do posiadanego przez laboratorium wyposażenia badawczego. Wzorcowanie wyposażenia pomiarowego ma fundamentalne znaczenie dla zapewnienia miarodajności wyników pomiarów realizowanych przy zastosowaniu określonych przyrządów pomiarowych.” [2]

3. WPŁYW WYPOSAŻENIA PODSTAWOWEGO NA WYNIKI BADAŃ

Wymagania normy zwracają więc szczególną uwagę laboratorium na istotność zapewnienia jakości wyposażenia pomiarowego. Niezależnie od znaczenia jakie ma wyposażenie pomiarowe stosowane w badaniach i wzorcowniach należy pamiętać, że całe wyposażenie podstawowe czyli wyposażenie, którego jakość ma wpływ na wyniki badań musi spełniać określone wymagania. Do wyposażenia podstawowego oprócz wyposażenia pomiarowego i badawczego zalicza się wzorce, materiały odniesienia, a także materiały pomocnicze stosowane w badaniach.

Wiele norm określa ściśle wymagania dla stosowanych w badaniach materiałów pomocniczych. W badaniach wyrobów budowlanych wykonywanych w Zakładzie Gipsu i Chemii Budowlanej OSIMB stosowane są różne materiały pomocnicze, określone w normach opisujących metody badań. Ich stosowanie uwarunkowane jest głównie docelowym przeznaczeniem badanego wyrobu i wynika ze stosowanych technik montażu i warunków użytkowania. Najczęściej stosowanymi materiałami pomocniczymi w badaniach wyrobów budowlanych są podkłady betonowe, elementy murowe, styropian, płytki ceramiczne.

Normy opisujące metody badawcze często określają właściwości materiałów pomocniczych definiując poszczególne cechy materiałowe w postaci przedziału dopuszczalnych wartości. Tak zdefiniowane są np. podkłady betonowe stosowane do badań klejów do płytek, cementowych zapraw tynkarskich czy tynków na bazie spoiw organicznych.

W niektórych przypadkach określone cechy materiałów są zdefiniowane w wąskim przedziale wartości np. nasiąkliwość płyt betonowych od (0,5 - 1,5) cm³, natomiast inne normy np. PN-EN 13279-2:2006 dotycząca badań spoiw i zapraw gipsowych nie określa żadnych wymagań dla podłoża, dla którego wykonywane jest badanie przyczepności.

O ile dla badanego wyrobu o prawidłowo skomponowanym składzie recepturowym zapewniającym zatrzymanie w zaprawie wody niezbędnej do hydratacji spoiwa, nasiąkliwość zastosowanego podłoża betonowego nie będzie miała istotnego wpływu na wynik badania, to w przypadku zaprawy niedostatecznie wzbogaconej o dodatki poprawiające zatrzymywanie wody różnice w nasiąkliwości podłoża mogą mieć istotny wpływ na wyniki badań przyczepności.

W takim przypadku uzyskany wynik przyczepności do podłoża betonowego o niskiej nasiąkliwości w laboratorium może nie być adekwatny do rzeczywistej wartości przyczepności tynku na budowie.

Z doświadczenia laboratorium Zakładu Gipsu i Chemii Budowlanej wynika jednak, że różnice te nie mają istotnego wpływu dla bezpieczeństwa stosowania materiałów gdyż nie stanowią zazwyczaj o spełnieniu bądź niespełnieniu wymagań normy. Mogą natomiast mieć istotne znaczenie w interpretowaniu wyników badań międzylaboratoryjnych.

Inaczej przedstawia się sytuacja w badaniach np. klejów do płytek.

Wszystkie właściwości mające wpływ na spełnienie wymagań podstawowych określonych Dyrektywą CPD [3] są określane zgodnie z powołanymi w PN-EN 12004:2008 [4] normami i polegają na badaniu układu podłoże betonowe, klej, płytka ceramiczna. Płytki ceramiczne jakie powinny być zastosowane w badaniach są ściśle zdefiniowane w odniesieniu do normy przedmiotowej PN-EN 14411:2010 [5] oraz dodatkowo w normach dotyczących badań np. PN-EN 1308:2008 [6], PN-EN 1346:2009 [7], PN-EN 1348:2008 [8]. Zgodnie z wymienionymi wyżej normami płytki ceramiczne stosowane do badań właściwości mających wpływ na spełnienie wymagań podstawowych powinny spełniać następujące wymagania: prasowane na sucho płytki ceramiczne zgodne z EN 14411, grupa B1a, o nasiąkliwości wodnej $\leq 0,5\%$ (ułamek masowy w procentach), nieszkliwione o gładkiej, matowej powierzchni przeznaczonej do klejenia, o wymiarach powierzchni licowej $(50 \pm 1) \text{ mm} \times (50 \pm 1) \text{ mm}$.

Określone powyżej wymagania odpowiadają bardzo popularnym na rynku płytkom zwanym powszechnie gresowymi. W trakcie wdrażania metod badawczych klejów cementowych w laboratorium OSiMB zauważono, że dla różnych płytek (pochodzących od różnych producentów), przy założeniu spełnienia wyspecyfikowanych wcześniej wymagań w zakresie typu i nasiąkliwości, otrzymuje się zróżnicowane wyniki. Niejednokrotnie zróżnicowanie wyników jest tak duże, że część z nich dyskwalifikuje klej i uniemożliwia dopuszczenie go do obrotu na podstawie oceny zgodności z normą PN-EN 12004:2008 [4]. Należy przy tym zwrócić uwagę, że żadne z dostępnych na rynku płytek przeznaczonych do stosowania w budownictwie nie posiadają gładkiej powierzchni przeznaczonej do klejenia (bez rowków i wypukłości). Badania normowe realizowane w ramach oceny zgodności wyrobów budowlanych, laboratorium Zakładu Gipsu i Chemii Budowlanej OSiMB wykonuje z zastosowaniem specjalnie do tego celu produkowanych, nie szkliwionych płytek firmy Wickelmans, o wymiarach 5 cm x 5 cm i gładkiej powierzchni przeznaczonej do klejenia.

Zaobserwowane różnice w wynikach badań dla różnych rodzajów płytek mogą prowadzić do sytuacji, w której kleje spełniające wymagania normowe w badaniach w laboratoriach akredytowanych, w warunkach rzeczywistych na budowie nie zapewnią odpowiedniej przyczepności płytek do podłoża gwarantującej trwałość połączenia, co może skutkować powszechnie występującymi, niejednokrotnie na szeroką skalę odspojeniami i awariami budowlanymi.

W występujących powszechnie i zgłaszanych dotąd do Instytutu przypadkach awarii zainteresowane strony (producenci klejów, wykonawcy, inwestorzy) poszukują przyczyny uszkodzeń skupiając się jedynie na właściwościach kleju lub błędach wykonawczych. Często wskazanie przyczyny odbywa się drogą eliminacji, gdyż szczegółowe badania w celu określenia przyczyn awarii są bardzo kosztowne, długotrwałe, a często niemożliwe do wykonania z uwagi na brak próbek archiwalnych.

4. WYNIKI BADAŃ

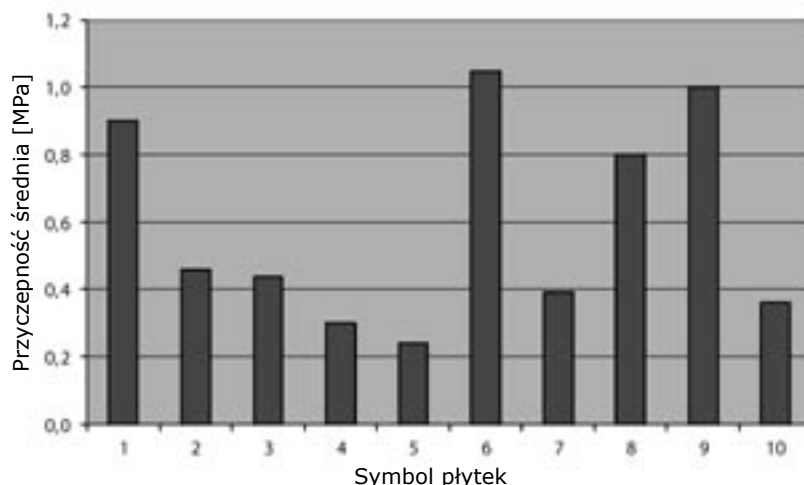
W celu oceny wpływu płytek ceramicznych, stosowanych jako materiały pomocnicze w badaniach, na wartość przyczepności klejów cementowych wykonano badania dla 10 rodzajów płytek dostępnych w obrocie handlowym. Zakupione płytki spełniały wymagania normowe z wyjątkiem wymagania płaskiej powierzchni przeznaczonej do klejenia.

Wyboru płytek spośród dostępnych na rynku wyrobów różnych producentów dokonano na podstawie zróżnicowania powierzchni przeznaczonej do klejenia pod względem gładkości, barwy i stopnia pokrycia pobiątką.

W tabelicy 1 i na rysunku 1 przedstawiono wyniki badań przyczepności kleju po zanurzeniu w wodzie.

Tabela 1: Wyniki badań przyczepności klejów do płytek po namaczaniu dla 10 rodzajów płytek ceramicznych.

symbol płytek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
przyczepność, MPa	0,90	0,40	0,40	0,30	0,30	1,40	0,40	0,90	1,20	0,30
	0,80	0,50	0,60	0,30	0,30	1,10	0,40	0,80	1,00	0,40
	0,90	0,40	0,40	0,30	0,20	0,90	0,30	0,70	0,50	0,40
	1,00	0,50	0,50	0,30	0,20	0,80	0,40	0,80	0,90	0,30
	0,90	0,50	0,40	0,30	0,20	1,20	0,40	0,80	0,90	0,30
	0,80	0,40	0,40	0,40	0,30	0,90	0,30	0,90	1,00	0,40
	0,90	0,50	0,40	0,30	0,20	1,10	0,40	0,80	1,10	0,30
	0,90	0,50	0,40	0,30	0,20	1,00	0,50	0,70	0,60	0,40
	1,00	0,40	0,50	0,30	0,30	1,10	0,40	0,80	1,00	0,40
	0,90	0,50	0,40	0,20	0,20	1,00	0,40	0,80	1,10	0,40
średnia	0,90	0,46	0,44	0,30	0,24	1,05	0,39	0,80	1,00	0,36



Rysunek 1: Wykres przyczepności klejów po namaczaniu dla 10 rodzajów płytek ceramicznych

5. PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że przyczepność kleju do okładziny ceramicznej jest warunkowana nie tylko właściwościami kleju, ale również rodzajem płytek. Na podstawie analizy przedstawionych wyników badań pojawia się więc pytanie czy uzyskiwany w laboratorium wynik jest miarodajny.

Na pewno w odniesieniu do omawianych badań można zadeklarować wiarygodność i rzetelność wyniku oczywiście przy założeniu, że wartością rzeczywistą jest wartość uzyskiwana w badani przy zastosowaniu specjalnie produkowanej do badań płytki o gładkiej powierzchni przeznaczonej do klejenia. Duże wątpliwości rodzi jednak użyteczność wyniku badania, jednakże wynika to w tym przypadku z niedoskonałości metody badawczej a nie zaniedbań laboratorium.

Mechanizmy zachodzących zjawisk stanowiących przyczynę braku adhezji pomiędzy płytkami i klejem są tematem dalszych prac badawczych w Zakładzie Gipsu i Chemii Budowlanej OSIMB. Wnioski z zrealizowanych prac badawczych mogą stanowić podstawę do dokonania zmian w zakresie wymagań określających właściwości materiałów pomocniczych w badaniach klejów bądź zmian w wymaganiach normowych dla płytek ceramicznych.

6. LITERATURA

- [1] PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- [2] Malesa R., Matras T.: Wzorcowanie wyposażenia pomiarowego laboratorium, *Analityka Nauka i Praktyka*, 2/2009
- [3] PN-EN 12004:2008 Kleje do płytek - Wymagania, ocena zgodności, klasyfikacja i oznaczenie
- [4] Dyrektywa Rady nr 89/106/EWG z dnia 21 grudnia 1988r. w sprawie zbliżenia prawych i administracyjnych państw członkowskich dotyczących wyrobów budowlanych, *Dz. Urz. L 40 z 11.2.1989r.*
- [5] PN-EN 14411:2009 Płytki ceramiczne - Definicje, klasyfikacja, właściwości i znakowanie
- [6] PN-EN 1308:2008 Kleje do płytek - Oznaczanie spływu
- [7] PN-EN 1346:2008 Kleje do płytek - Oznaczanie czasu otwartego
- [8] PN-EN 1348:2008 Kleje do płytek - Oznaczanie przyczepności dla klejów cementowych

Piotr Konieczka
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

Zastosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia – niezbędny warunek uzyskania miarodajności pomiarów

Certyfikowane materiały odniesienia stanowią jedno z pięciu elementów systemu zapewnienia i kontroli jakości wyników pomiarów. Optymalny i odpowiedni wybór materiału odniesienia oraz zgodny z przeznaczeniem sposób jego stosowania są niezbędne przy wykorzystaniu tych materiałów do potwierdzenia miarodajności pomiarów.

W wystąpieniu zostaną omówione zarówno poprawne zasady wyboru jak i stosowania materiałów odniesienia w praktyce laboratoryjnej. Zwrócona zostanie uwaga na możliwe do popełnienia błędy związane z niewłaściwym ich stosowaniem.

1. WPROWADZENIE

Materiały odniesienia pełnią jedną z podstawowych ról w procesie kontroli i zapewnienia jakości wyników pomiarów analitycznych. Są one wykorzystywane w:

- procesie walidacji procedur analitycznych – wyznaczanie poprawności i w konsekwencji dokładności, szacowanie niepewności,
- prowadzeniu systematycznej kontroli jakości prowadzonych prac analitycznych – badania międzylaboratoryjne,
- potwierdzeniu umiejętności nowego laboratorium lub nowego analityka,
- kalibracji przyrządów i metod analitycznych,
- badaniu dokładności i/lub odzysku,
- wyznaczeniu (dokumentowaniu) spójności pomiarowej,
- szacowaniu niepewności pomiaru.

Proces produkcji materiałów odniesienia jest bardzo skomplikowany oraz pracochłonny. Składają się na niego:

- wytwarzanie materiału,
- badanie jednorodności,
- badanie trwałości – krótkookresowej i długookresowej,
- określenie charakterystyki materiału odniesienia.

W trakcie wyboru materiału odniesienia do badań należy kierować się następującymi parametrami:

- dostępnością - skład matrycy powinien być jak najbardziej zbliżony do składu matrycy badanych próbek,

- zakresem stężeń wartości odniesienia – zgodnym z zakresem pomiarowym wykorzystywanej procedury pomiarowej,
- niepewnością wartości odniesienia związaną z wymaganą niepewnością (pomiaru) - wpływ niepewności materiału odniesienia na złożoną niepewność pomiaru,
- spójnością wartości odniesienia,
- „jakością” producenta materiału odniesienia (kompetencje, renoma),
- ceną.

2. MATERIAŁY ODNIESIENIA

Materiał odniesienia to: „materiał dostatecznie jednorodny i stabilny, jeżeli chodzi o określone właściwości, który przyjęto jako odpowiedni do zamierzonego jego wykorzystania w pomiarach lub przy badaniu cech nominalnych” [1].

Materiał odniesienia spełnia swoją funkcję tylko w przypadku, gdy każdy z użytkowników otrzymuje do analizy materiał o takich samych parametrach, czyli albo do każdego rozsyłana jest próbka tego samego materiału (zgodnie z ustalonym harmonogramem) lub rozsyła się próbki materiału o takich samych parametrach (jednorodne, trwałe w trakcie przechowywania, trwałe od momentu wyprodukowania do wykorzystania). Pierwszy ze sposobów jest, z logistycznego punktu widzenia, trudny (wręcz niemożliwy) do zrealizowania, dlatego tak ważne jest aby wyprodukowany materiał odniesienia charakteryzował się dokładnie określonymi parametrami. Każdy z tych parametrów musi zostać określony przez producenta materiału wraz z oszacowaniem wartości niepewności, która zostanie następnie uwzględniona w budżecie niepewności.

2.1. Jednorodność

Sprawdzanie jednorodności wyznaczane jest w oparciu o porównywanie uzyskanych wyników dla pobranych losowo próbek materiału odniesienia. Wykonywane jest ono po etapie konfekcjonowania materiału odniesienia do odpowiednich pojemników.

Wyróżnić można dwa rodzaje jednorodności:

- jednorodność materiału w jednym opakowaniu,
- jednorodność materiału pomiędzy opakowaniami.

Wpływ niejednorodności materiału w ramach jednego opakowania na wynik oznaczenia wartości certyfikowanej można wyeliminować poprzez pobieranie do oznaczeń większej ilości próbki materiału. Z tego powodu konieczne jest zdefiniowanie minimalnej ilości (masy) próbki materiału odniesienia pobieranego do oznaczeń.

Użytkownik nie ma jednak wpływu na zmniejszenie udziału niejednorodności materiału pomiędzy opakowaniami na wynik oznaczenia. Wartość ta powinna zostać określona przez producenta materiału odniesienia i uwzględniona w budżecie niepewności wartości certyfikowanej. Wartość ta świadczy o jakości producenta i produkcji wytworzonego materiału odniesienia.

2.2. Trwałość

Sprawdzanie trwałości pełni, obok badania jednorodności, decydującą rolę w procesie produkcji materiałów odniesienia. W trakcie przechowywania i transportu materiał odniesienia jest narażony na działanie różnych czynników zewnętrznych mogących wpłynąć na zmianę jego składu. Wartość określonej właściwości materiału powinna być stała w czasie ważności certyfikowanego materiału odniesienia.

Można wyróżnić dwa typy (nie)trwałości materiałów odniesienia:

- długoterminową trwałość materiału,
- krótkoterminową trwałość materiału (np. trwałość podczas transportu).

2.3. Wartość certyfikowana

Proces certyfikacji materiałów odniesienia przeprowadza się zgodnie ze ściśle określonymi regułami opisanymi w odpowiedniej normie. W odróżnieniu od substancji czystych i roztworów kalibracyjnych, matrycowe materiały odniesienia nie mogą być certyfikowane za pomocą bezpośrednich pomiarów np.: grawimetrycznych. W związku z tym stosuje się następujące rozwiązania:

- pomiary w jednym laboratorium z zastosowaniem tzw. metod absolutnych, tzn. takich, które dają wynik bezpośrednio w jednostkach podstawowych lub pozwalających wyrazić wynik w tych jednostkach przez zastosowanie równań matematycznych wyprowadzonych na bazie odpowiednich teorii fizycznych lub chemicznych,
- pomiary w jednym laboratorium z wykorzystaniem dwóch lub więcej metod stosowanych przez dwóch lub więcej analityków,
- badania międzylaboratoryjne z zastosowaniem jednej lub kilku różnych metod, w tym również metod absolutnych.

Należy podkreślić, że we wszystkich przypadkach w badaniach certyfikacyjnych powinny brać udział jedynie laboratoria o najwyższej, udowodnionej biegłości.

Miarodajność uzyskanych wyników pomiarów analitycznych jest oczywistym warunkiem niezbędnym w procesie certyfikacji.

2.3.1. Niepewność wartości odniesienia

W końcowej wartości niepewności wartości reprezentowanej przez certyfikowany materiał odniesienia, zgodnie z wytycznymi opracowanymi przez GUM [2], powinny być uwzględnione wszystkie źródła niepewności opisane w równaniu:

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{cert}^2 + u_{opak}^2 + u_{dt}^2 + u_{kt}^2} \quad (1)$$

gdzie:

- u_{cert} – niepewność ustalenia wartości certyfikowanej,
- u_{opak} – niepewność związana z jednorodnością w opakowaniu,
- u_{dt} – niepewność związana z trwałością długoterminową,
- u_{kt} – niepewność związana z trwałością krótkoterminową.

3. ZAKRES PRAKTYCZNEGO STOSOWANIA CRM

Ze względu na dużą różnorodność składu matryc i szerokie spektrum analitów występujących w badanych próbkach nie jest możliwe przygotowanie odpowiednich materiałów odniesienia dla wszystkich zadań analitycznych. Dobra znajomość procedury analitycznej i rozpoznanie w dostępnych materiałach odniesienia pozwala dokonywać właściwego wyboru. Korzystanie z materiałów odniesienia wymaga przestrzegania reguł dobrej praktyki laboratoryjnej obowiązujących w laboratoriach zajmujących się oznaczaniem składników występujących na poziomie śladów w badanych próbkach [3]:

- porównanie otrzymanej wartości wyniku oznaczenia z wartością odniesienia, należy przeprowadzić w sposób określony przez producenta materiału odniesienia – jeśli taka infor-

macja została przez niego podana w raporcie certyfikacyjnym, lub wykorzystując odpowiednie narzędzia statystyczne; możliwe sposoby interpretacji otrzymanych wyników pomiarów dla materiałów odniesienia przedstawiono w Tabeli 1,

- należy przestrzegać zaleceń producenta materiału odniesienia dotyczących m.in. minimalnej masy materiału odniesienia pobranego do badań, terminu trwałości materiału, zasad przechowywania – niezbędne jest dokładne zapoznanie się z informacjami zawartymi w raporcie certyfikacyjnym,
- konieczne jest określenie zawartości wody (w przypadku materiałów w stanie skupienia stałym) dla próbek materiału odniesienia pobieranego równocześnie z próbką do badań,
- pobranej i niewykorzystanej do badań próbki materiału odniesienia nie można kierować z powrotem do pojemnika.

Wykorzystanie materiałów odniesienia to jeden ze sposobów wyznaczania błędów systematycznych procedury analitycznej (jej obciążenia), które to wartości pozwalają skorygować wyniki pomiarów otrzymane dla próbek rzeczywistych. Pozwala to na pewno na zwiększenie miarodajności otrzymywanych wyników.

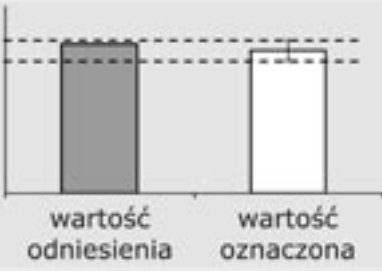
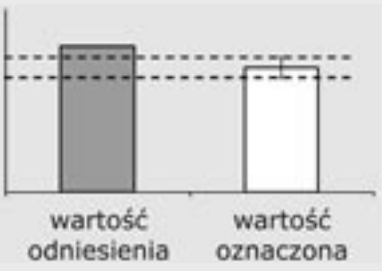
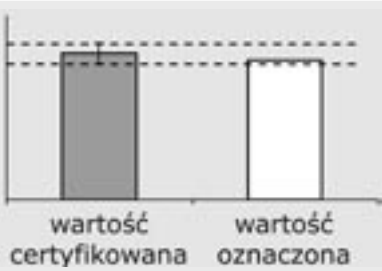
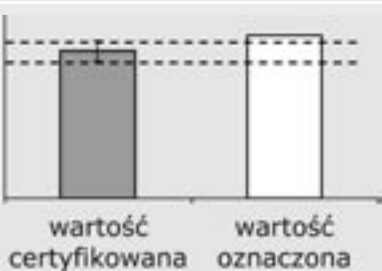
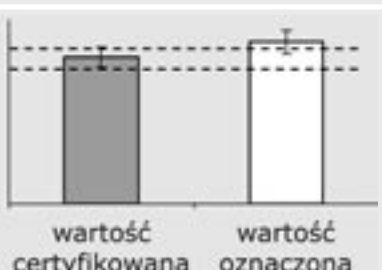
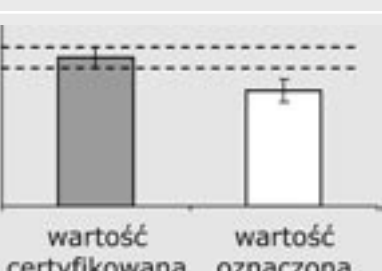
4. PODSUMOWANIE

Materiały odniesienia pełnią kluczową rolę w systemie oceny, kontroli i zapewnienia jakości wyników pomiarów analitycznych. Ich stosowanie jest niezbędne w każdym laboratorium. Samo wykorzystywanie certyfikowanych materiałów odniesienia w laboratorium nie oznacza automatycznie uzyskiwania miarodajnych wyników. Materiały odniesienia muszą być stosowane w sposób racjonalny, a w trakcie ich wykorzystania muszą być stosowane pozostałe elementy systemu jakości.

5. LITERATURA

- [1]. Międzynarodowy słownik metrologii – pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM), PKN-ISO/IEC Guide 99:2010.
- [2]. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, International Organization for Standardization, 1995. Wydanie polskie „Wyrażanie niepewności pomiaru: przewodnik”, ISBN 83-906546-1-x, GUM (1999).
- [3]. P. Konieczka, J. Namieśnik: „Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory: A Practical Approach”, Boca Raton; London; New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009.

Tabela 1: Możliwe sposoby graficznego porównywania wartości odniesienia (certyfikowanej) z wartością oznaczoną

Warunki	Prezentacja graficzna	Wnioski
wartość odniesienia bez podanej wartości niepewności (nie jest wartością certyfikowaną) wartość oznaczona z podaną wartością niepewności		wartość oznaczona zgodna z wartością odniesienia
		wnioskowanie niemożliwe
wartość oznaczona bez podanej wartości niepewności		wartość oznaczona zgodna z wartością certyfikowaną
		wnioskowanie niemożliwe
wartość oznaczona z podaną wartością niepewności		wartość oznaczona zgodna z wartością certyfikowaną
		wartość oznaczona niezgodna z wartością certyfikowaną

**Sekretariat Klubu
ul. Kłobucka 23 A
02-699 Warszawa
www.pollab.pl
e-mail: sekretariat@pollab.pl
tel.: 22 464 55 03
faks: 22 464 55 56**