



# **POLLAB**

Klub Polskich Laboratoriów Badawczych  
Polish Testing Laboratories Club  
Członek EUROLAB

## **XV Sympozjum**

# **Wymagania techniczne normy PN–EN ISO/IEC 17025 w praktyce laboratoryjnej**

Informacje o wydaniu

Symposium Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych Klubu POLLAB  
o charakterze szkoleniowym

Materiały szkoleniowe

Praca zbiorowa pod redakcją: Krystyny Krzyśko – Prezesa Klubu POLLAB

Kwalifikacji referatów na symposium dokonał Zarząd Klubu POLLAB

**Wszystkie referaty były recenzowane**

Wydrukowano z materiałów dostarczonych przez autorów

**Wydawca:**

©: Klub Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB

Sekretariat Klubu POLLAB

Ul. Kłobucka 23A

02-699 Warszawa

[www.pollab.pl](http://www.pollab.pl)

**Komitet programowy:**

Krystyna Krzyśko – Prezes Klubu POLLAB

Katarzyna Rajczakowska – Członek Zarządu Klubu POLLAB

**Komitet organizacyjny:**

Zarząd Klubu POLLAB

Sekretariat Klubu POLLAB

ISBN 83-923010-2-1

Warszawa 2009

Szanowni Państwo !

Spełnienie wymagań technicznych normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Ap1:2007 jest istotnym zadaniem dla każdego laboratorium, które chce być pozytywnie ocenione przez Polskie Centrum Akredytacji w procesie akredytacji, nadzoru czy ponownej oceny.

Każdy ma własne przemyślenia, pomysły na spełnienie wymagań normy, jak i podejmowania działań w celu doskonalenia wdrożonego systemu zarządzania. Ważne jest potwierdzenie skuteczności tych pomysłów. Warto czasami zapoznać się z interpretacją uprawnionych do tego instytucji, a także doświadczeniem innych. Pozwoli to zapewne zainspirować nas do podjęcia działań doskonalących w naszym laboratorium lub też czasami potwierdzić, że idziemy dobrą drogą. Może też się okazać, że obrany przez nas kierunek interpretacji wymagań nie jest właściwy.

Zarząd Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB, analizując problemy i potrzeby zgłaszane przez członków Klubu oraz uczestników poprzednich sympozjów zdecydował, że celem kolejnego sympozjum będzie wymiana doświadczeń w zakresie wymagań technicznych normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Ap1:2007 oraz doskonalenia systemu zarządzania w tym obszarze. Pragniemy również wspólnie, przy wsparciu przedstawicieli Polskiego Centrum Akredytacji, Głównego Urzędu Miar i wyższych uczelni przedyskutować problemy laboratoriów zgłaszane zarówno w trakcie obrad czy w kuluarach.

Kontynuując hasło, że ***jakość to wszystko to, co możemy poprawić*** rozpoczynamy cykl sympozjów poświęconych spełnieniu przez laboratoria uwarunkowań punktu 5 normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Ap1:2007. XV Sympozjum „*Wymagania techniczne normy PN-EN ISO/IEC 17025 w praktyce laboratoryjnej*” wychodzi naprzeciw Państwa potrzebom.

W programie sympozjum znalazły się referaty Polskiego Centrum Akredytacji, Głównego Urzędu Miar, praktyków – przedstawicieli wyższych uczelni oraz akredytowanych organizacji, w których system zarządzania funkcjonuje i przynosi efekty.

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 merytorycznych z udziału w sympozjum i wartości dodanej dla siebie.

Jesteśmy przekonani, że doskonała atmosfera integracyjna XV Sympozjum będzie kolejną okazją do odnowienia kontaktów, nawiązania nowych i wymiany doświadczeń.

Krystyna Krzyśko  
Prezes Klubu POLLAB



## Spis treści

Spójność pomiarów chemicznych w praktyce laboratoryjnej. <i>Ewa Bulska</i> .....	1
Elastyczny zakres akredytacji. <i>Lucyna Olborska</i> .....	9
Nadzorowanie wyposażenia pomiarowego laboratorium. <i>Tadeusz Matras, Ryszard Malesa</i> .....	13
Główny Urząd Miar – powiązanie wzorców jednostek miar z jednostkami SI. <i>Elżbieta Michniewicz</i> .....	21
Ocena świadectw wzorcowania. <i>Anna Warzec</i> .....	27
Warunki środowiskowe dla poprawnej pracy wag elektronicznych. <i>Sławomir Janas</i> .....	35
Nadzór nad wyposażeniem i zapewnienie warunków środowiskowych – w praktyce laboratoriów wzorcujących terenowej administracji miar. <i>Sława Pszeniczka-Raatz</i> .....	51
Pomiar masy – nadzór nad wyposażeniem pomiarowym. <i>Marcin Sazon</i> .....	61
Ocena zgodności ze specyfikacją wyników badań taśm przenośnikowych. <i>Henryk Komander, Mirosław Bajda, Monika Hardygóra</i> .....	71
Porównania międzylaboratoryjne w praktyce. <i>Piotr Konieczka</i> .....	79
Szacowanie niepewności pomiaru na podstawie podejść doświadczalnych – interpretacja wyników badań chemicznych. <i>Waldemar Korol, Jolanta Rubaj, Grażyna Bielecka</i> .....	85
Wymagania techniczne normy PN-EN ISO/IEC 17025, a specyficzne problemy w laboratorium analizującym złożone matryce paszowe. Rozważania i przesłanki do dyskusji. <i>Roman Sęk</i> .....	95



Ewa Bulska

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

## Spójność pomiarów chemicznych w praktyce laboratoryjnej

*W wystąpieniu przedstawione zostały wymagania oraz sposób postępowania w zakresie zapewnienia spójności pomiarów chemicznych zgodnie z zasadami metrologii. Zwrócono uwagę na konieczność określenia istotnych etapów procedury pomiarowej oraz podjęcia decyzji o ich wpływie na wynik pomiaru. Wielkości dla których konieczne jest odniesienie się do wzorców wyższego rzędu podzielona ze względu na ich obecność w równaniu modelowym lub nie. Podkreślona znaczenie chemicznych materiałów odniesienia i ich roli w zapewnieniu spójności pomiarów chemicznych.*

### Wprowadzenie

Każdy pomiar jest procesem, w którym porównujemy wielkość nieznaną z wielkością znaną, czyli z wzorcem. Korzystając z definicji spójności podanej w „Międzynarodowym słowniku podstawowych i ogólnych terminów metrologicznych”, warto podkreślić, że spójność pomiarowa jest właściwością wyniku pomiaru. Właściwość ta polega na tym, że wynik danego pomiaru można powiązać z określonym odniesieniem, czyli wzorcem o określonej niepewności. W definicji podkreślone jest to, że takie powiązanie, o ile nie jest bezpośrednie, musi być realizowane za pomocą nieprzerwanego łańcucha porównań, co oznacza w praktyce, że wzorzec niższego rzędu, do którego na co dzień odnosimy nasz wynik, musi być powiązany z wzorcem / wzorcami wyższego rzędu, aż do wzorca, który uważamy za ten o najwyższym dostępnym poziomie metrologicznym.

W normie PN-EN ISO/IEC 17025:2005 wymagania odnośnie spójności pomiarowej są zapisane bardzo jednoznacznie w punkcie 5.6, a to oznacza, że w każdym laboratorium prowadzącym pomiary należy ustalić proces, w wyniku którego możliwe jest powiązanie własnych wzorców i przyrządów pomiarowych z wzorcami odniesienia. Ten wymóg, opisany w sposób bardzo jednoznaczny, nie jest łatwy do zrealizowania w przypadku pomiarów chemicznych. W większości przypadków nie ma możliwości odniesienia wyniku pomiaru bezpośrednio do jednostki **SI**, którą w tym przypadku jest **mol**. Poza tym wynik zależy nie tylko od zawartości/stężenia oznaczanego składnika próbki, ale również od jej składu, czyli od obecności innych indywiduali chemicznych. Często wynik pomiaru zależy od postaci fizycznej próbki, na przykład efektywność ekstrakcji zależy od stopnia rozdrobnienia ciała stałego lub od warunków pomiarowych, na przykład od szybkości przepływu eluenta w technikach chromatograficznych.

W związku z tym zapewnienie spójności pomiarów chemicznych nie jest zagadnieniem prostym, wymaga przede wszystkim dobrego zrozumienia idei tworzenia odniesienia do wzorca wyższego rzędu, co oznacza umiejętność ustalenia co może pełnić rolę takiego wzorca oraz jak zastosować zasadę nieprzerwanego łańcucha porównań. W przypadku stosowania przyrządów pomiarowych konieczne jest „nauczenie” przyrządu pomiarowego odpowiedzi na obecność znanej ilości danej substancji. Proces „uczenia” przyrządu pomiarowego to wzorcowanie lub kalibrowanie.

W wystąpieniu omówione zostaną najważniejsze aspekty spójności pomiarów chemicznych, ze zwróceniem uwagi na to, że nie jest to proces rutynowy. Dla każdego rodzaju pomiarów należy skroić na miarę potrzeb i możliwości najlepszy z możliwych scenariusz zapewnienia spójności pomiarowej, uwzględniając przy tym możliwość pozyskania odpowiednich wzorców, ocenę udziału niepewności wnoszonej przez ten wzorec do budżetu niepewności oraz ocena możliwości technicznych i ekonomicznych przy zapewnieniu spójności pomiarowej w konkretnym przypadku.

***Wyniki uzyskane przez różne laboratoria mogą być porównywane wtedy, gdy można znaleźć ich powiązanie do wspólnego wzorca odniesienia.***

## Spójność pomiarowa

Porównywanie wyników pomiarów jest możliwe jedynie wtedy, gdy są wyrażane w takich samych jednostkach (skali pomiarowej). W skali międzynarodowej, w zakresie pomiarów wielkości fizycznych, stosowany jest międzynarodowy system jednostek miar SI (Le Système International d'Unités) obejmujący w chwili obecnej siedem jednostek podstawowych, które łącznie z jednostkami pochodnymi tworzą spójny układ jednostek miar. Układ SI obejmuje między innymi kilogram, kelwin czy sekundę, czyli te jednostki wielkości fizycznych, które często są stosowane w pomiarach chemicznych. Dopiero w 1971 roku wprowadzona została do układu SI jednostka liczności materii, mol. Jednostki miar są realizowane w formie wzorców tych jednostek, a wzorce usytuowane najwyżej w hierarchii metrologicznej są utrzymywane w Międzynarodowym Biurze Miar. Zgodnie z hierarchią metrologiczną, wzorce niższego rzędu powinny zapewnić odniesienie do wzorców o najwyższej hierarchii metrologicznej.

W niektórych przypadkach uznane są również odniesienia do wzorców wyrażonych w innych, niż to obejmuje układ SI jednostkach, na przykład skala delta w pomiarach izotopowych, liczba oktanowa w odniesieniu do paliw, czy też powszechnie stosowana w laboratoriach chemicznych skala pH.

Warto podkreślić, że w pomiarach chemicznych wzorcowanie (kalibrowanie) przyrządu pomiarowego nie wprowadza znaczącego udziału do budżetu niepewności. Zastosowanie odpowiednich substancji wzorcowych, o znanej czystości pozwala na uzyskanie zależności między wartością wielkości mierzonej a odpowiedzią układu pomiarowego.

W pomiarach wielkości fizycznych (n.p. masa, temperatura) wynik pomiaru zależy przede wszystkim od jakości przyrządu pomiarowego (waga, termometr), natomiast w mniejszym stopniu od rodzaju badanego obiektu. Przy ważeniu odważnika wzorcowego lub próbki gleby w naczynku wagowym, istotnymi elementami budżetu niepewności są niepewność wagi i odważnika, a obie wartości pozyskuje się z odpowiednich świadectw wzorcowania. W przypadku pomiarów wielkości chemicznych, poza wzorcowaniem (kalibracją) przyrządu pomiarowego, istotny jest rodzaj badanego obiektu oraz sposób przygotowania próbki do pomiaru. Wynik pomiaru zależy często od sposobu przechowywania badanego obiektu, od jego stanu fizycznego, od zastosowanych procesów fizykochemicznego przygotowania próbki czy od sposobu przeprowadzenia próbki stałej do roztworu. Niezmiernie ważna jest znajomość wpływu obecności różnych składników danej próbki na wyżej wymienione procesy oraz na uzyskanie sygnału analitycznego.

Kolejnym istotnym zagadnieniem w pomiarach chemicznych jest właściwe i jednoznaczne określenie wielkości mierzonej. Stwierdzenie, że konieczne jest oznaczenie zawartości rtęci w produktach spożywczych jest bardzo ogólne. W tym przypadku niezbędne jest określenie, czy interesuje nas

oznaczanie całkowitej zawartości rtęci w badanym obiekcie, czy też oznaczanie zawartości poszczególnych związków chemicznych, gdyż wiadomo, że to rtęć występująca w formie połączeń organicznych, przede wszystkim metylortęć, jest szczególnie szkodliwa dla organizmu człowieka. Poza tym istotne jest określenie rodzaju produktu, gdyż dla chemika skład chemiczny różnych produktów ma znaczący wpływ na wynik. Procedura przygotowania próbki jest różna w zależności od tego, czy interesuje nas oznaczanie rtęci w mleku, w tkankach mięsnych czy też w tkankach ryb.

Innym przykładem jest oznaczanie metali ciężkich w glebie. W tym przypadku zasadne jest określenie czy interesuje nas oznaczanie całkowitej zawartości, co skutkuje koniecznością zastosowania odpowiedniej procedury mineralizacji, czy też oznaczanie frakcji wymywanych odpowiednim medium chemicznym. W związku z tym przyjmuje się, że w niektórych przypadkach mamy do czynienia z sytuacją, gdy wynik pomiaru jest zależny od procedury pomiarowej. Operacyjnie określona procedura pomiarowa powinna być w związku z tym odtworzona w każdym laboratorium w taki sam sposób, a wynik jest przypisany do operacyjnej wartości odniesienia.

## Spójność pomiarów chemicznych

W laboratorium chemicznym działania związane z zapewnieniem spójności pomiarowej obejmują następujące etapy: (i) podjęcie decyzji o tym jaki wzorzec będzie stanowił zapewnienie spójności pomiarowej; (ii) wykonanie odpowiednich czynności pomiarowych: wzorcowanie, kalibracja; zastosowanie odpowiedniego materiału odniesienia; (iii) udokumentowanie przeprowadzonych działań i wykazanie, że zapewnione zostało odniesienie do wzorca wyższego rzędu, a zastosowany wzorzec ma określone miejsce w łańcuchu spójności.

### Zapewnienie spójności pomiarowej obejmuje następujące kroki:

#### *1) zdefiniowanie wielkości mierzonej*

Wagę konieczności zdefiniowania wielkości mierzonej opisano powyżej na przykładzie oznaczania rtęci w produktach spożywczych, czy oznaczania metali ciężkich w glebie.

#### *2) wybór odpowiedniej procedury pomiarowej*

Zastosowana procedura pomiarowa musi być odpowiednia do zamierzonego celu wykorzystania wyników pomiarów. Odnosząc się do podanego wyżej przykładu, oznaczanie całkowitej zawartości danego metalu wniesie istotne informacje dla geologa zajmującego się obiegiem pierwiastków w przyrodzie, natomiast oznaczanie frakcji wymywanych wniesie istotną informację przy badaniach odnośnie zanieczyszczenia środowiska czy występowania w glebie substancji chemicznych dostępnych dla roślin.

#### *3) opisanie procedury pomiarowej właściwym równaniem modelowym*

Równanie modelowe stanowi wzór matematyczny opisujący sposób obliczenia wyniku pomiaru, uwzględniając wszystkie operacje, którym podlega próbka oraz wzorcowanie przyrządu pomiarowego.

#### *4) wykazanie, poprzez walidację, że wybrana procedura pomiarowa jest właściwa do zamierzonego celu badania*

Walidacja jest niezmiernie ważnym procesem wynikającym z zasad metrologii; walidacja pozwala na dostarczenie dowodów, że zastosowana procedura pomiarowa jest odpowiednia do zamierzonego celu. Walidacja powinna być przeprowadzona dla całej procedury pomiarowej, co obejmuje przygotowanie próbki, wzorcowanie przyrządu pomiarowego, wykonanie oznaczeń

oraz przeprowadzenie obliczeń. Walidacja powinna być przeprowadzona dla próbek, w których stężenie oznaczanej substancji odpowiada przewidywanemu zakresowi stężeń w próbkach naturalnych oraz dla próbek odzwierciedlających przewidywaną zmienność składu próbki (matrycy).

5) wykazanie, że w równaniu modelowym uwzględnione zostały wszystkie istotne elementy procesu pomiarowego

Należy ocenić, czy w równaniu modelowym uwzględnione zostały wszystkie możliwe zmienne, a w przypadku pomiarów chemicznych dotyczy to przede wszystkim uwzględnienia odzysku dla danego rodzaju matrycy.

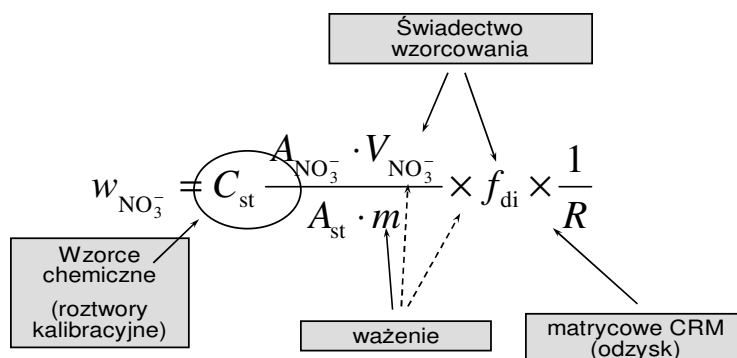
6) zapewnienie spójności pomiarowej dla każdego elementu procedury pomiarowej (wybór i zastosowanie odpowiednich wzorców)

Najważniejszym aspektem zapewnienia spójności pomiarów jest podjęcie decyzji odnośnie tego, które wielkości istotnie wpływają na wynik pomiaru, określenie wyboru wzorca dla każdego parametru, podjęcie decyzji na ile wartość niepewności wzorca wpływa na budżet niepewności.

7) uwzględnienie niepewności przypisanej każdemu etapowi spójności w budżecie niepewności

Przygotowanie budżetu niepewności, z uwzględnieniem niepewności wnoszonych przez wzorce wykorzystane do zapewnienia spójności pomiarowej.

**Spójność pomiarowa musi być określona dla każdej wartości związanej z daną procedurą pomiarową.**



W pokazanym równaniu zawarte są parametry związane z procedurą pomiarową, w której odważona próbka o masie  $m$  jest przenoszona do kolby o objętości  $V$ . Następnie próbka jest rozcieńczana poprzez wykorzystanie pipety i kolby miarowej, co zostało określone za pomocą współczynnika rozcieńczenia  $f$ . Do kalibrowania przyrządu pomiarowego wykorzystano roztwór wzorcowy czystej substancji o stężeniu  $C_{st}$ . Odzysk  $R$ , dla danego rodzaju próbki został następnie określony za pomocą odpowiednio dobranego matrycowego materiału odniesienia.

## Wzorce chemiczne

Wzorzec powinien mieć taki sam charakter jak wielkość mierzona, co oznacza, że powinien odzwierciedlać najważniejsze cechy badanego obiektu. Czyste substancje wzorcowe są stosowane do wzorcowania (kalibrowania) przyrządu pomiarowego. W próbce rzeczywistej, poza oznaczaną substancją są obecne inne składniki (matryca), które w istotny sposób mogą wpływać na wynik pomiaru. Zapewnienie spójności pomiarowej dla wielkości chemicznych, w sposób stosowany w pomiarach wielkości fizycznych nie jest możliwy. Najczęściej stosuje się postępowanie, w którym najważniejszym elementem jest określenie wszystkich etapów procedury pomiarowej i wybranie strategii postępowania odpowiedniej do zamierzonego celu badania. W przedstawionym powyżej równaniu możemy wyróżnić różne wielkości, a zatem określić różne sposoby zapewnienia spójności dla każdego elementu. Dla pomiaru masy oraz objętości odniesieniem jest jednostka masy. W przypadku kalibrowania przyrządu pomiarowego, odniesieniem jest zawartość substancji wzorcowej czystej w odpowiednio przygotowanym roztworze wzorcowym.

Konieczność zapewnienia spójności pomiarowej wyników otrzymanych dla próbek rzeczywistych wymaga zastosowania matrycowych materiałów odniesienia, które umożliwiają przeniesienie wartości danej właściwości pomiędzy różnymi laboratoriami i niezależne jej odtworzenie w tych laboratoriach, pod warunkiem zastosowania tej samej procedury analitycznej.

Jak wspomniano wcześniej, wzorce chemiczne można podzielić na dwie zasadnicze grupy: czyste substancje chemiczne oraz substancje chemiczne w otoczeniu innych składników. Różnorodność realizacji wzorców chemicznych i ich jakości metrologicznej jest bardzo duża w obu grupach, nie mniej podział ten pokazuje dwa zasadnicze obszary odniesień w pomiarach chemicznych. Przyjęte od dawna definicje materiałów odniesienia są podane języku polskim w „Międzynarodowym słowniku podstawowych i ogólnych terminów metrologii” wydanie 2 (1993). Obecnie obowiązują definicje podane w trzecim wydaniu tego słownika (VIM 3) z roku 2007. Słownik jest aktualnie tłumaczony na język polski, stąd chciałbym uniknąć podawania własnego tłumaczenia. Poniżej opisano, w jaki sposób należy rozumieć najważniejsze dla pomiarów chemicznych terminy: „materiał odniesienia” oraz „certyfikowany materiał odniesienia”.

Materiał odniesienia (ang. *reference material*) jest substancją, której jedna lub więcej wartości ich właściwości jest dostatecznie jednorodna i trwałą, aby mogła być wykorzystana do zamierzonego zastosowania w pomiarach i/lub badaniach właściwości nominalnych.

Certyfikowany materiał odniesienia (ang. *certified reference material*) to materiał odniesienia wyposażony w dokument (certyfikat) wydany przez wiarygodną instytucję, w którym podane zostały wartości danej właściwości, z przypisanymi wartościami niepewności oraz z odniesieniem do spójności pomiarowej tych wartości.

### Rodzaje materiałów odniesienia;

- czyste substancje chemiczne i/lub ich roztwory stosowane do wzorcowania (kalibrowania) przyrządów pomiarowych
- substancje chemiczne i/lub ich roztwory o podanej (certyfikowanej) wartości odniesienia
- matrycowe materiały odniesienia, materiały o złożonym składzie chemicznym (zawierającym oznaczaną substancję oraz inne składniki, typowe dla danego rodzaju obiektu (tzw. matrycę). W matrycowych materiałach odniesienia ważne jest aby podana była zawartość jednego lub kilku składników, ze znaną niepewnością.

### Jak należy postępować z materiałami odniesienia?

Dostarczane przez producenta świadectwa materiału odniesienia (certyfikaty) zawierają wiele informacji zarówno o charakterze metrologicznym (np. przypisana wartość niepewności, odniesienie do wzorca wyższego rzędu) jak i dotyczące sposobu wykorzystania danego materiału. Należy pamiętać, że producent zapewnia odtworzenia wartości odniesienia wtedy i tylko wtedy, gdy użytkownik stosuje się do podanych wymagań odnośnie sposobu postępowania z danym materiałem.

Wprawdzie brzmi to banalnie, ale ciągle warto przypominać, że konieczne jest bezwzględne stosowanie się do zaleceń podanych w przez producenta.

Szczególnie dotyczy to następujących aspektów:

*Warunków przechowywania:* należy przestrzegać odpowiedniej temperatury przechowywania materiału np. ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , w chłodnym miejscu poniżej  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), czy odpowiedniej wilgotności.

*Sposobu przygotowania próbki:* należy uwzględnić higroskopijność; wartość odniesienia może być wyznaczana dla próbki suszonej w ściśle określonych warunkach.

*Ilości pobieranej próbki:* materiały matrycowe charakteryzują się określonym rozdrobnieniem, które determinuje najmniejszą odważkę, która pozwala na odtworzenie wartości odniesienia. Stosowanie mniejszej odważki (na przykład dla oszczędności) nie zapewnia spójności pomiarowej.

*Stosowanie operacyjnie określonej procedury:* w niektórych przypadkach wartość odniesienia dotyczy ściśle określonych warunków przygotowania próbki (np. ekstrakcja buforem octanowym w temperaturze  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Stosowanie innych warunków może prowadzić do otrzymania innych wyników.

Poniżej pokazano pierwszą stronę certyfikatu materiału odniesienia ERM® wyprodukowane w Instytucie Pomiarów i Materiałów Odniesienia (IRMM). W dokumencie tym podane jest odniesienie do jednostki układu SI, podana jest ważność dokumentu oraz wartość minimalnej odważki. Na drugiej stronie dokumentu podane są między innymi wymagania odnośnie przechowywania materiału ( $> -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).



## CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM®-BD273

Wartość certyfikowana jest spójna z układem SI

TOASTED BREAD		
	Mass Fraction	
	Certified value <sup>1)</sup> [ng/g]	Uncertainty <sup>2)</sup> [ng/g]
Acrylamide	425	29

1) Unweighted mean value of 11 accepted sets of data obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value is traceable to the SI.  
 2) Expanded uncertainty with a coverage factor of  $k = 2$ , according to the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurements, corresponding to a level of confidence of about 95%.

This certificate is valid for one year after purchase.  
Sales date:  
The minimum amount of sample to be used is 1 g.

Certyfikat jest ważny przez rok po dostarczeniu CRM  
Minimalna odważka próbki 1 g

NOTE  
European Reference Material ERM®-BD273 was produced and certified under the responsibility of the IRMM according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials® co-operation agreement between BAM-IRMM-LGC. Information on these guidelines is available on the internet (<http://www.erm-crm.org>).

Accepted as an ERM®, Geel, December 2008

Signed:

Prof. Dr. Hendrik Emons  
Unit for Reference Materials  
EC-JRC-IRMM  
Retieseweg 111  
2440 Geel, Belgium



Registration No. 256-TEST  
ISO Guide 34 for the  
production of reference materials

All following pages are an integral part of the certificate.

Page 1 of 2

### Ocena ważności metrologicznej parametrów spójności pomiarowej

Istotnym elementem zapewnienia spójności pomiarów chemicznych jest ocena wagi poszczególnych etapów procedury pomiarowej. Analizując opis poszczególnych etapów można wyróżnić te wielkości, które mają istotny wpływ na wynik oraz te wielkości, które nie mają znaczącego wpływu. Przykładowo, odmierzenie roztworu próbki wymaga stosowania naczyń miarowych (kolby miarowej, pipety) o znanej objętości i o określonej charakterystyce metrologicznej. Natomiast dodanie odczynnika kompleksującego w nadmiarze wymaga zastosowania naczyń, dla których nie jest konieczna ich charakterystyka metrologiczna, na przykład zastosowanie cylindra miarowego o objętości 10 mL.

Wśród wielkości, które mają znaczący wpływ na wynik, i tym samym wymagają zapewnienia spójności pomiarowej wyróżniamy wielkości, które są bezpośrednio zapisane w równaniu modelowym, jak i te które nie są w równaniu modelowym.

*Wielkości, które muszą być zmierzone (zawarte w równaniu modelowym)*

- Masa próbki
- Objętość roztworu / rozcieńczenie
- Sygnał analityczny (absorbancja / pH)

*Wielkości, które muszą być zmierzone (NIE zawarte w równaniu modelowym)*

- Temperatura prowadzenia reakcji: w temperaturze  $15\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$
- Czas suszenia:  $50\text{ min} \pm 1\text{ min}$

*Wielkości, które są określane umownie: "optymalne" / "stabilne"*

- temperatura otoczenia dla odczynników: "w chłodnym miejscu"
- warunki przechowywania próbek: „w stanie zamrożonym”
- warunki ekstrakcji: przy pH około 4,5

## Podsumowanie

Zapewnienie spójności pomiarów chemicznych wymaga jednoznacznego określenia celu prowadzenia pomiarów, uwzględnienie wpływu matrycy na proces przygotowania próbki oraz na pomiar sygnału analitycznego, uwzględnienie różnorodności składu poszczególnych porcji badanej próbki oraz jej stabilność w czasie. W praktyce, spójność pomiarów chemicznych jest określana poprzez odniesienie do wybranych wzorców wielkości fizycznych (na przykład do masy) oraz do materiałów odniesienia o odpowiedniej jakości metrologicznej. Certyfikowane materiały odniesienia są uznawane obecnie za jedno z najlepszych źródeł zapewniania spójności pomiarowej,

## Literatura

1. Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących”
2. „Międzynarodowy słownik podstawowych i ogólnych terminów metrologii”, wydanie polskie, Główny Urząd Miar, ISBN 83-906546-4-4 (1996)
3. ISO/IEC Guide 99 „International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM)”, ISO (2007)
4. ILAC\_P10:2002 „Polityka ILAC dotycząca spójności pomiarowej wyników pomiarów”, wydanie polskie, Polskie Centrum Akredytacji
5. DA-06 „Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej”
6. Hulanicki A., „Współczesna chemia analityczna: wybrane zagadnienia”, ISBN 83-01-13581, PWN (2001)
7. Bulska E., „Metrologia chemiczna: sztuka prowadzenia pomiarów”, ISBN 978-83-925269-2-6, wyd. MALAMUT (2008)

Lucyna Olborska  
Zastępca Dyrektora  
**Polskie Centrum Akredytacji**

## Elastyczny zakres akredytacji

*W referacie przedstawione są zasady, jakimi kierować się będzie Polskie Centrum Akredytacji podczas oceny laboratoriów badawczych i wzorcujących w zakresie elastycznym. Zamieszczona jest podstawowa różnica pomiędzy dotychczas prezentowanym stałym zakresem, a formą elastycznego przedstawienia zakresu kompetencji oraz wymagania jakie powinno spełnić laboratorium ubiegające się o akredytację w takim zakresie. Przedstawione są zasady prowadzenia oceny w nadzorze nad laboratorium posiadającym zakres akredytacji sformułowany w elastycznej postaci.*

Akredytacja jest formalnym wykazaniem kompetencji jednostki oceniającej zgodność do wykonywania określonych zadań. W odniesieniu do laboratoriów wynikiem oceny prowadzonej przez jednostkę akredytującą jest określenie zakresu kompetencji laboratorium do wykonywania badań/wzorcowań.

W dotychczasowej praktyce PCA, pozytywnie oceniony zakres kompetencji laboratorium był przedstawiany jako szczegółowy wykaz metod badań/wzorcowań w formie *Zakresu Akredytacji*. Tak sformułowany zakres nazywamy stałym zakresem akredytacji. Opisuje on dokładnie akredytowaną działalność, ale także wymaga od PCA przeprowadzenia oceny kompetencji w laboratorium za każdym razem, gdy laboratorium wnioskuje o zmianę zakresu.

Taka każdorazowa ocena działalności laboratorium stanowi niejednokrotnie uciążliwość i powoduje niespełnienie oczekiwań klientów laboratorium, wszystkich innych zainteresowanych stron oraz ogólnych potrzeb rynku. Chociaż laboratoria mogą wnioskować o zmianę zakresu akredytacji w każdej chwili ważności certyfikatu akredytacji, to czas konieczny na dokonanie oceny i wydanie zmienionych dokumentów akredytacyjnych przez PCA uniemożliwia laboratorium natychmiastowe reagowanie na potrzeby klientów i realizację zleceń.

W celu rozwiązania tego problemu PCA podjęło decyzję o udzielaniu akredytacji w zakresach elastycznych. Taki zakres daje laboratorium możliwość reagowania na potrzeby klientów, w zakresie swoich potwierdzonych kompetencji bez konieczności zwracania się do jednostki akredytującej. Wówczas szczegółowa lista metod badań/wzorcowań jest dokumentem aktualizowanym przez laboratorium, a zakres akredytacji przedstawiany jest w formie ogólnego opisu kompetencji. Określone granice zakresu elastycznego zapobiegają, by laboratorium wykorzystując zasadę zakresu elastycznego przeszło w ramach akredytacji do nowej dziedziny technicznej lub nowego obszaru akredytacji.

Zakres elastyczny dla laboratorium oznacza, że może ono bez wcześniejszego informowania jednostki akredytującej:

- modyfikować własne metody (in-house),
- stosować zaktualizowane metody znormalizowane,
- wdrażać nowe własne i znormalizowane metody w obszarze potwierdzonych kompetencji.

Procedura walidacji musi być zatem zastosowana przed wdrożeniem nowych i zmodyfikowanych metod własnych, a procedura weryfikacji w przypadku wdrożenia metody znormalizowanej. Dokładnie tak jak jest to określone w wymaganiach normy PN-EN ISO/IEC 17025.

Podstawowa różnica pomiędzy stałym zakresem akredytacji a elastycznym polega na tym, że w pierwszym przypadku jest to wyszczególnienie badań/wzorcowań, do wykonywania których organizacja jest kompetentna, natomiast w drugim jest to przedstawienie kompetencji laboratorium do prowadzenia określonej działalności.

Decyzja o przyznaniu elastycznego zakresu akredytacji należy zawsze do jednostki akredytującej i jest podejmowana z uwzględnieniem doświadczenia laboratorium, jako akredytowanego podmiotu. Oznacza to, że PCA nie będzie stosować elastycznej formy zakresu przy udzielaniu akredytacji.

Innym problemem jest kwestia przedstawiania elastycznych zakresów akredytacji w wyszukiwarce internetowej jednostki akredytującej. Wówczas informacja o zakresie kompetencji laboratorium nie będzie zawierała listy metod. Z jednej strony klienci laboratoriów, nie znający dokładnie stosowanych norm, będą mieli do dyspozycji opis znacznie prostszy zamiast czasami bardzo długiego wykazu, a z drugiej strony wyszukanie w zakresie akredytacji konkretnej normy nie będzie możliwe ponieważ szczegółowa lista metod będzie prowadzona przez laboratorium.

Definiowanie zakresu elastycznego będzie indywidualne w zależności od laboratorium i będzie występować najczęściej jako kombinacja z zakresem stałym. Poszczególne fragmenty zakresu akredytacji mogą różnić się rodzajem elastyczności. Określenie zakresu elastycznego w badaniach może występować w odniesieniu do:

- matryc, próbek, obiektów badań
- badanych cech
- realizacji procedur badań
- opracowywania nowych metod

W przypadku wzorcowań możliwość elastyczności jest bardziej ograniczona i może występować w odniesieniu do:

- obiektów wzorcowań
- zakresów pomiarowych.

Ocena kompetencji laboratorium wnioskującego o elastyczny zakres akredytacji obejmuje ocenę:

- kompetencji personelu,
- nowych metod i zmodyfikowanych
- procedur walidacji/weryfikacji metod
- sprawowanego nadzoru nad procesem zatwierdzania metody

Podczas każdej oceny w nadzorze szczególny nacisk zostanie położony na ocenę wdrożenia procedury walidacji i/lub weryfikacji metod oraz na ocenę metod nowo wdrożonych lub zmodyfikowanych, od ostatniej oceny. Ponadto wnikliwą uwagą zostanie objęty sposób powoływania się na akredytację w zakresie elastycznym.

Laboratoria posiadające akredytację w zakresie elastycznym są zobowiązane do:

- utrzymywania w pełni udokumentowanego systemu właściwego dla zarządzania działaniami w ramach zakresu elastycznego;

- ustalenia odpowiedzialności za zarządzanie działaniami w ramach zakresu elastycznego;
- prowadzenia wykazu badań/wzorcowań w ramach każdego zakresu elastycznego w postaci Listy, która jest dokumentem systemowym laboratorium i jest udostępniana dla klientów i jednostki akredytującej. Laboratorium może opracować i utrzymywać więcej niż jedną Listę, jeżeli to wynika z rodzaju jego działalności i jest konieczne dla spełnienia wymagania zapewnienia klarownej i dokładnej informacji o tym, co jest/może być objęte elastycznym zakresem akredytacji;
- uaktualniania Listy tylko po właściwym wykonaniu stosownych działań technicznych (zaprojektowanych i opisanych w systemie zarządzania dla danego rodzaju badań/wzorcowań) potwierdzających, że wprowadzana zmiana znajduje się w ramach kompetencji laboratorium (np. weryfikacja, walidacja, potwierdzanie możliwości realizacji itd.);
- wprowadzania do Listy dokumentów opisujących zmodyfikowane lub nowe procedury techniczne tylko po uprzednim ich zatwierdzeniu do stosowania przez upoważniony do tego personel;
- niepowoływania się na udzieloną akredytację przy realizacji wprowadzanych do Listy badań/wzorcowań przed zatwierdzeniem jego uaktualnionej wersji;
- uaktualniania i zatwierdzania Listy przez odpowiednio wykwalifikowany personel, spełniający wymagania kwalifikacyjne, określone w systemie zarządzania i upoważniony do realizacji tych czynności;
- wdrożenia procedury przyjęcia zlecenia na wykonanie badań/wzorcowań objętych zakresem elastycznym, które nie były wcześniej wykonywane;
- wdrożenia procedury przeglądu umowy zawierającej elementy, które mają zastosowanie do akredytowanego zakresu elastycznego, zwłaszcza w tych przypadkach, kiedy laboratorium nie umieściło w swojej Liście badań/wzorcowań zleczanych przez klienta. Wiąże się to z koniecznością przekazania klientowi wszystkich informacji koniecznych do jednoznacznego wyjaśnienia zaistniałej sytuacji;
- przeprowadzenia koniecznej analizy i podjęcia odpowiednich działań korygujących w wypadkach, kiedy w wyniku procesu walidacji zostanie stwierdzone, że laboratorium nie jest w stanie uzyskać miarodajnych wyników. Działania te powinny dotyczyć zarówno relacji z klientem, jak i rozwiązania problemów wewnątrz laboratorium.

Podczas planowania oceny na miejscu PCA obok czynników związanych z oceną stałego zakresu uwzględnia co następuje:

- zakres badań/wzorcowań objętych wnioskiem o zakres elastyczny;
- wzajemny stosunek stałych i elastycznych fragmentów zakresu;
- rodzaj wnioskowanej elastyczności;
- stopień złożoności oceny wynikający z rodzaju elastyczności.

W wyniku analizy powyższych czynników ustalany jest niezbędny skład zespołu oceniającego i czas potrzebny do przeprowadzenia oceny.

Celem oceny na miejscu jest potwierdzenie kompetencji laboratorium do zarządzania działaniami w ramach elastycznego zakresu akredytacji, łącznie z oceną rzeczywistych przykładów wprowadzania w życie zakresu elastycznego. Podczas oceny na miejscu zespół oceniający kładzie szczególny nacisk na sprawdzenie:

- wprowadzonych do zakresu nowych lub zmodyfikowanych badań/wzorcowań;

- walidacji lub potwierdzenia (w zależności, co ma zastosowanie) dotyczące wprowadzanych zmian w zakresie;
- oceny metrologicznej jaką przeprowadziło laboratorium w odniesieniu do swoich możliwości przy podejmowaniu nowych badań/wzorcowań w ramach zakresu elastycznego;
- kompetencji i szkolenia personelu zaangażowanego w nowe badania/wzorcowania;
- dostępności instrukcji roboczych, wymagań prawnych i innej niezbędnej dokumentacji;
- relacji z inną działalnością;
- ustaleń dotyczących współpracy z klientami;
- oceny ryzyka.

Następstwem udzielonej przez PCA akredytacji w zakresie elastycznym jest informacja na stronie internetowej PCA. W przypadku pytań o elastyczny zakres akredytacji, PCA udzieli wszelkich niezbędnych informacji dotyczących zarówno zakresu, jak też zasad dotyczących jego elastyczności.

Jeżeli PCA stwierdzi niewłaściwe powołanie się na udzieloną akredytację w zakresie elastycznym podjęcie niezbędne działania zmierzające do wyjaśnienia zaistniałej sytuacji.

W przypadku stwierdzenia znaczących niezgodności dotyczących zarządzania działaniami w ramach zakresu elastycznego lub nadużywania powoływania się na udzieloną akredytację, które narażają na szwank interes klientów laboratorium, PCA może podjąć decyzję dotyczącą zawieszenia lub skorygowania zakresu akredytacji w taki sposób, że zostanie ograniczony lub nawet cofnięty elastyczny zakres.

Na zakończenie pragnę podkreślić, że uzyskana przez laboratorium akredytacja w zakresie elastycznym nie stanowi lepszej jakości akredytacji czy wyższych kompetencji laboratorium, ale jest tylko w alternatywny sposób przedstawiona.

## Literatura

1. PN-EN ISO/IEC 17011:2006 Ocena zgodności. Ogólne wymagania dotyczące jednostek akredytujących jednostki oceniające zgodność.
2. PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących
3. EA-2/15 Wymagania EA dotyczące akredytacji w zakresach elastycznych (*EA Requirements for the Accreditation of Flexible Scopes*)
4. EA-2/05 Zakres akredytacji oraz rozważanie metod i kryteriów do oceny zakresu badań (*The Scope of Accreditation and Consideration of Methods and Criteria for the Assessment of the Scope in Testing*)
5. ILAC G18 Draft 5 Criteria for the Formulation of Scopes of Accreditation for Laboratories
6. DA-01 Opis systemu akredytacji
7. DA-08 Prawa i obowiązki akredytowanego podmiotu
8. DAB-07 Akredytacja laboratoriów badawczych. Wymagania szczegółowe.
9. DAP-04 Akredytacja laboratoriów wzorcujących. Wymagania szczegółowe.

Tadeusz Matras  
Kierownik Działu Akredytacji Laboratoriów Badawczych  
Ryszard Malesa  
Kierownik Działu Akredytacji Laboratoriów Wzorcujących  
**Polskie Centrum Akredytacji**

## **Nadzorowanie wyposażenia pomiarowego laboratorium**

*Zapewnienie spójności pomiarowej w badaniach i wzorcowaniach - dotkliwy wymóg, czy podstawa miarodajności wyników pomiarów, pewność działania i zaufanie klientów?*

*Wyposażenie pomiarowe jest jednym z najbardziej istotnych czynników określających kompetencje laboratoriów w zakresie wykonywania badań i/lub wzorcowań. Powinno ono odpowiadać wielu wymaganiom wynikającym z realizowanych przez laboratorium procedur badawczych i pomiarowych, a przede wszystkim powinno spełniać wymagania dotyczące dokładności pomiarów i zapewnienia spójności pomiarowej. Laboratoria powinny zapewnić właściwy nadzór nad wyposażeniem pomiarowym, gwarantujący uzyskanie i utrzymanie określonych dokładności pomiarów oraz zapewnienie spójności pomiarowej, poprzez jego wzorcowanie i właściwe sprawdzanie.*

*W niniejszym opracowaniu przedstawiono ogólne zagadnienia związane z projektowaniem i utrzymaniem procesu nadzoru nad wyposażeniem pomiarowym w laboratoriach badawczych i wzorcujących posiadających wdrożony system zarządzania wg wymagań normy PN-EN ISO/IEC 17025. Zwrócono również uwagę na istotne problemy wymagające rozstrzygnięcia w procesie nadzorowania wyposażenia pomiarowego, związane z rodzajem i obszarami prowadzonej przez laboratoria działalności oraz posiadaną strukturą i hierarchią wyposażenia pomiarowego, a także na konieczność oceny ryzyka w działalności zasadniczej laboratoriów, wynikającego z przyjętego sposobu realizacji procesu nadzorowania wyposażenia pomiarowego*

W każdej sekundzie wykonywane są na świecie miliony pomiarów. Pomiary pozwalają nam konstruktywnie kontaktować się z otaczającym nas światem, dbać o bezpieczeństwo i monitorować towarzyszące naszemu życiu zjawiska. Nie jest przesadą twierdzenie, że to właśnie pomiary determinują nasze życie i decydują o jego rozwoju i przyszłości. W tak postrzeganej rzeczywistości dbałość o miarodajność wyników pomiarów i ich spójność stanowi bezwzględny priorytet w działaniu wszystkich powołanych w tym celu instytucji i organizacji metrologicznych, a w szczególności tych jednostek, których produktem oferowanym klientom są towary i usługi oparte o pomiary i ich wyniki. Miarodajność wyników pomiarów i ich spójność - niezależne od miejsca w którym wykonano pomiary i niezależnie od środków technicznych oraz czynników ludzkich z nimi związanych, są podstawą do wykorzystania rezultatów badań i wzorcowań, między innymi, w jednolitym systemie oceny

zgodności, umożliwiającym swobodny przepływ towarów i usług w Europie i na całym świecie - wszędzie tam, gdzie systemy oceny zgodności zostały wdrożone i funkcjonują w oparciu o zharmonizowane zasady.

## **Wyposażenie pomiarowe – „krytyczny” element wyposażenia laboratorium i czynnik decydujący o jego kompetencjach technicznych**

W prowadzonej działalności badawczej i w procesach wzorcowania laboratorium stosują szereg urządzeń technicznych stanowiących jego wyposażenie i infrastrukturę, mających różny poziom wpływu na ostateczny wynik badań i/lub wzorcowań. Analiza i ocena w jakim stopniu wyposażenie i infrastruktura laboratorium wpływa na rezultaty jego zasadniczej działalności ma fundamentalny wpływ na sposób i formę nadzorowania wyposażenia oraz środowiska wykonywanych badań i wzorcowań, a w ostatecznym efekcie, na miarodajność wyników wszystkich pomiarów realizowanych w laboratorium.

W funkcjonującym w laboratorium systemie zarządzania należy jednoznacznie zidentyfikować wyposażenie i warunki środowiska, które mają istotny wpływ na wyniki realizowanych badań i wzorcowań. Problemem jest tutaj określenie kiedy mamy przypadek „istotnego” wpływu, a problem ten wiąże się bezpośrednio z identyfikacją ryzyka związanego z kwalifikacją poszczególnych przypadków jako „istotne” lub „nieistotne” dla wyników działalności podstawowej laboratorium. Jako ogólne i wystarczające kryterium istotności należy przyjąć taki poziom wpływu, którego brak uwzględnienia niesie w sobie ryzyko przedstawienia wyniku badań i/lub wzorcowań, który wykracza poza określony (przyjęty lub oszacowany dla danej metody badawczej/pomiarów) zakres niepewności pomiarów. Mając tak zdefiniowane kryterium, w celu rozwiązania problemu kwalifikacji wyposażenia laboratorium jako „istotnego” lub „nieistotnego” dla wyników jego działalności podstawowej, należy określić jaki jest udział składowej niepewności pochodzącej od obiektu wyposażenia w niepewności całkowitej wyników badań lub wzorcowań wykonywanych. Podobne podejście należy stosować przy ocenie wpływu środowiska na zasadniczą działalność laboratorium. Charakterystyki środowiska, które mają „istotny” wpływ, na wyniki badań i/lub wzorcowań powinny być określane (mierzone i/lub monitorowane) i uwzględnianie przy wyznaczaniu wpływu składowej niepewności pochodzącej

od wielkości wpływającej (środowiska) w niepewności całkowitej wyników badań i/lub wzorcowań.

Norma PN-EN ISO/IEC17025:2005 (nazywana dalej w tekście normą), określająca ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących, w p.5.5 przedstawia wymagania w zakresie nadzorowania całego wyposażenia laboratorium - które między innymi powinno spełniać wymagania określonych specyfikacji, powinno być zidentyfikowane, pozostawać pod stałym nadzorem laboratorium. Szczególne wymagania w tym punkcie normy zdefiniowane są natomiast dla wyposażenia pomiarowego - wyposażenia nazywanego często „krytycznym”, mające w przeważającej większości przypadków „istotny” wpływ na wyniki podstawowej działalności laboratorium. Dla tej części wyposażenia laboratorium norma stawia wymagania, aby wyposażenie to, w tych przypadkach gdy ma to zastosowanie, było wzorcowane i/lub sprawdzane wg określonego planu/harmonogramu i przy spełnieniu wymagań dotyczących zapewnienia spójności pomiarowej.

Podstawowym zadaniem laboratorium, w obszarze nadzorowania całego wyposażenia, jest przede wszystkim właściwe zidentyfikowanie tej części wyposażenia, która stanowi jego wyposażenie pomiarowe.

Właściwe zidentyfikowanie wyposażenia pomiarowego w laboratorium i wyróżnienie w nim przyrządów pomiarowych i wzorców miary ma fundamentalne znaczenie dla określenia obszarów

„istotnych” wpływów na wyniki realizowanych badań i/lub wzorcowań i zapewnienia w tym obszarze wymaganej dokładności oraz spójności pomiarów. Określenie dokładności wyposażenia pomiarowego, stosowanego w obszarach „istotnych” działań związanych z badaniami i/lub wzorcowaniami i zapewnienie spójności pomiarowej dla tych obszarów, może być osiągnięte poprzez odpowiednie wzorcowanie tego wyposażenia, rozumiane jako ściśle zdefiniowany zespół czynności wykonywany przez kompetentne w zakresie wzorcowań laboratorium.

Problem identyfikowania obiektów wyposażenia laboratoriów jako „istotnych” z punktu widzenia wyników prowadzonej działalności badawczej i/lub wzorcowań jest zagadnieniem, które w oddzielnych przypadkach jest procesem trudnym, wymagającym bardzo wnikliwej analizy i skomplikowanej oceny czy obiekt wyposażenia stanowi sobą wyposażenie pomiarowe i czy jest przyrządem pomiarowy lub wzorcem miary, czy tylko wyposażeniem umożliwiającym realizację procedur badawczych i/lub wzorcowań. Zróżnicowane podejścia laboratoriów do tego tematu jest tak duże i tak istotne, że dla wielu obszarów działalności badawczej i/lub wzorcowań, opracowywane są dokumenty w postaci poradników, wytycznych lub nawet wymagań, w których zawarte są dyspozycje dotyczące zasad nadzorowania określonych grup wyposażenia laboratoriów wraz z określeniem sposobu oceny jego charakterystyk metrologicznych i technicznych w formie wzorcowania lub różnych form sprawdzeń. Polskie Centrum Akredytacji przedstawia na swojej stronie internetowej ([www.pca.gov.pl](http://www.pca.gov.pl)) wymagania szczegółowe dla laboratoriów akredytowanych, wskazane do stosowania, opracowane w tym zakresie przez EA<sup>1</sup> i również dokumenty opracowane przez PCA.

## **Wzorcowanie wyposażenia pomiarowego jako forma określenia dokładności przyrządów pomiarowych i wzorców miary oraz zapewnienie spójności pomiarowej – wymagania i realizacja**

Zapewnienie miarodajności wyników badań i wzorcowań realizowanych przez laboratoria, związane w szczególności z zapewnieniem wymaganej dokładności i spójności pomiarowej, jest podstawowym aspektem ich działalności technicznej. W laboratoriach posiadających wdrożony system zarządzania odpowiadający wymaganiom normy, działania techniczne powinny być prowadzone zgodnie z wymaganiami określonymi w rozdziale 5 normy. Rozdział ten ustala wymagania techniczne, które w przeważającej większości odnoszą się do zagadnień zapewnienia miarodajności wyników badań i wzorcowań, a ich spełnienie, pozwala na zapewnienie spójności pomiarowej i wymaganej dokładności pomiarów. Wymagania te dotyczą personelu, metod badań i wzorcowań, zapewnienia jakości ich wyników oraz najistotniejszych aspektów miarodajności wyników - zapewnienia spójności pomiarowej i nadzorowania wyposażenia pomiarowego laboratorium.

Analizując wymagania p. 5.6 normy dotyczące zasad zapewnienia spójności pomiarowej w odniesieniu do stosowanego w laboratoriach wyposażenia pomiarowego należy zwrócić uwagę, że wymagania te określają tylko generalne – podstawowe zasady w tym zakresie, pozostawiając dla laboratoriów zdefiniowanie własnego – indywidualnego sposobu zapewnienia spójności pomiarowej, właściwego dla obszaru i zakresu prowadzonej przez laboratorium działalności podstawowej.

Podstawowym wymaganiem, wskazanym w normie, w zakresie zapewnienia spójności pomiarowej, jest objęcie wzorcowaniem wyposażenia pomiarowego w zakresie kluczowych dla działalności laboratorium wielkości fizycznych i przyrządów pomiarowych. Wzorcowanie wyposażenia pomiarowego ma fundamentalne znaczenia dla zapewnienia miarodajności wyników pomiarów.

---

<sup>1</sup> EA – Europejska współpraca w dziedzinie akredytacji

Wzorcowanie pozwala na włączenie własnego wyposażenia pomiarowego laboratorium w nieprzerwany łańcuch porównań (na zasadzie wzorcowania), realizowanych w określonej dziedzinie, w ramach przekazywania jednostki miary wielkości fizycznej od wzorca podstawowego, poprzez kolejne szczeble układu sprawdzeń, aż do przyrządów pomiarowych użytkowych. Wzorcowanie pozwala nie tylko na zapewnienie spójności pomiarowej wyposażenia pomiarowego (powiązanie przyrządów pomiarowych z wzorcami jednostek miar układu SI), ale przede wszystkim, daje możliwość określenia charakterystyk dokładności posiadanego wyposażenia. Znajomość przez laboratorium dokładności stosowanych przyrządów pomiarowych i wzorców miary stanowi warunek spełnienia wymagań przedstawionych w p. 5.5 normy.

Laboratorium, określając system zapewnienia spójności pomiarowej powinno, wypełniając ogólne wymagania normy w przedmiotowym zakresie, uwzględnić wszystkie czynniki wewnętrzne (np. personel i jego kompetencje, wyposażenie, infrastrukturę lokalową i techniczną, aspekty finansowe) i zewnętrzne, w tym aktualny stan krajowego i międzynarodowego systemu zapewnienia spójności pomiarowej.

W praktyce, projektowanie systemu zapewnienia spójności pomiarowej w laboratoriach naraża wiele problemów związanych głównie z niewłaściwą interpretacją przez laboratoria wymagań normy w przedmiotowym zakresie oraz brakiem odpowiedniego kryterium kwalifikowania wyposażenia laboratoriów do wzorcowania. Mając na uwadze powyższe problemy i dążąc do ujednoczenia stanu zapewnienia spójności pomiarowej w laboratoriach, Polskie Centrum Akredytacji w dokumencie DA-06, określiło uszczegółowione wymagania dotyczące przedmiotowego zagadnienia w laboratoriach badawczych i wzorcujących. Dokument DA-06 uzupełnia wymagania normy odnoszące się do zagadnień zapewnienia spójności pomiarowej i wskazuje kierunki podejścia laboratoriów do problemu wzorcowania wyposażenia pomiarowego w aktualnych uwarunkowaniach formalno-prawnych obowiązujących w tym obszarze działalności.

## **Spójność pomiarowa – istotny element ryzyka w jakości badań i wzorcowań**

Praktyczna realizacja wymagań normy i polityki PCA, odnoszących się do spójności pomiarowej, naraża wiele problemów. Laboratoria stając w obliczu trudności w sprostaniu obowiązującym wymaganiom podejmują próby rozwiązań, które nie gwarantują spójności pomiarów, a w efekcie mogą prowadzić do wydania klientom niemiarodajnych wyników badań i/lub wzorcowań, narażając klientów na różnego rodzaju negatywne skutki nierzetelnej usługi.

Brak zapewnienia spójności pomiarowej jest łatwym do stwierdzenia problemem w funkcjonowaniu systemu zarządzania i przy ocenie laboratorium prowadzonej przez PCA, skutkuje zazwyczaj sformułowaniem „dużej” niezgodności. Jednakże, w kontaktach laboratorium-klient, problem ten może mieć dla laboratorium daleko większe, negatywne konsekwencje, w sytuacji gdy klient wystąpi na drogę roszczeń. Jak więc ustrzec się przed brakiem spełnienia wymagań w przedmiotowym zakresie, jak sprostać konieczności zapewnienia spójności pomiarowej, czy dla bezpieczeństwa wzorcować całe wyposażenie pomiarowe laboratorium w zewnętrznych akredytowanych laboratoriach wzorcujących?

Mając na uwadze różnorodność dziedzin badań i wzorcowań stanowiących przedmiot działalności laboratoriów, a także ich indywidualne uwarunkowania techniczne i ekonomiczne, nie jest możliwe udzielenie jednoznacznej i szczegółowej odpowiedzi na powyższe pytania. Każdy przypadek zastosowania wyposażenia pomiarowego wymaga indywidualnego podejścia. Zarówno wymagania normy, jak i wymagania dokumentu PCA DA-06 wskazują tylko podstawowe - ogólne kryterium kwalifikowania wyposażenia pomiarowego do wzorcowania – „znaczący” wpływ na wyniki

*realizowanych badań i wzorcowań.* Do decyzji laboratorium pozostawiony jest wybór modelu zapewnienia spójności pomiarowej w odniesieniu do prowadzonej działalności: wzorcowania zewnętrzne uzupełnione przez wzorcowania wewnętrzne lub tylko wzorcowanie zewnętrzne całego, stosowanego przez laboratorium wyposażenia „istotnego” dla wyników prowadzonej działalności zasadniczej. Wybierając określony model zapewnienia spójności pomiarowej laboratorium powinno ustalić, w oparciu o kryterium „istotności”, które egzemplarze stosowanego wyposażenia pomiarowego będą wzorcowane i sprawdzane, a które tylko sprawdzane.

## **Wzorcować, czy sprawdzać ?**

Analizując wymagania p. 5.5 i 5.6 dochodzimy do ogólnego wniosku, że przyrządy pomiarowe i wzorce jednostek miar w ramach nadzorowania wyposażenia pomiarowego w laboratorium, powinny być objęte wzorcowaniem i/lub sprawdzaniem. Natomiast ogólne kryterium kwalifikowania określonego obiektu wyposażenia pomiarowego do wzorcowania, powinno być oparte o analizę poziomu „istotności” obiektu wyposażenia pomiarowego dla podstawowej działalności laboratorium. Analiza ta sprowadza się do oceny udziału składowej niepewności pochodzącej od obiektu wyposażenia pomiarowego w niepewności całkowitej wyników badań lub wzorcowań wykonywanych w laboratorium. Jeżeli udział ten jest znaczący i wartość składowej niepewności, związana z obiektem wyposażenia, nie może być pominięta w budżecie niepewności całkowitej – obiekt ten powinien być wzorcowany okresowo. Jeżeli składową niepewności możemy pominąć w budżecie niepewności – odpowiedni obiekt wyposażenia pomiarowego laboratorium nie podlega okresowemu wzorcowaniu.

W przypadku, gdy miarodajne wyniki (potwierdzone i udokumentowane) powyższej analizy wskazują konieczność wzorcowania okresowego określonych obiektów wyposażenia pomiarowego laboratorium, wzorcowanie to powinno być przeprowadzane w zewnętrznym akredytowanym laboratorium wzorcującym lub wewnętrznie przez samo laboratorium. Wykonując wzorcowania wewnętrzne, laboratorium powinno posiadać odpowiednie kompetencje, między innymi: przeszkolony i doświadczony w obszarze wzorcowań personel, określone i właściwe dla wzorcowania procedury z uwzględnieniem szacowania niepewności pomiarów wykonywanych podczas wzorcowania oraz odpowiedniej dokładności wzorce odniesienia i wyposażenie pomocnicze – określone w realizowanej metodzie wzorcowania. Ponadto, wzorcowania wewnętrzne wykonywane w laboratorium powinny być udokumentowane w sposób pozwalający na zidentyfikowanie i potwierdzenie spójności pomiarowej obiektu poddanego wzorcowaniu (np. tak, jak ma to miejsce w przypadku wydawania świadectw wzorcowania akceptowanych przez PCA).

Przyjęcie przez laboratorium w systemie zarządzania modelem zapewnienia spójności pomiarowej uwzględniającego wzorcowania wewnętrzne jest przedmiotem wnikliwej oceny przez PCA kompetencji laboratorium w zakresie deklarowanego obszaru wzorcowań wewnętrznych. Wzorcowania wewnętrzne mogą być realizowane zarówno w laboratoriach badawczych, jak i wzorcujących. Kompetencje laboratorium w tym zakresie są oceniane i potwierdzane w trakcie ocen PCA, w sposób właściwy dla oceny kompetencji w przypadku wykonywania przez laboratorium wzorcowań stanowiących jego usługi świadczone klientom zewnętrznym. Do składu zespołu oceniającego PCA włączany jest w tym przypadku auditor techniczny – specjalista w określonej dziedzinie wzorcowań. Należy przy tym podkreślić, że wzorce odniesienia laboratorium stosowane podczas wzorcowania wewnętrznego powinny być wzorcowane w akredytowanym laboratorium wzorcującym, krajowym instytucie metrologicznym (GUM) lub analogicznym instytucie kraju sygnatariusza EA.

Wzorcowanie wyposażenia pomiarowego (wewnętrzne lub zewnętrzne) jest jedyną formą dającą możliwość zapewnienia spójności pomiarowej, tam gdzie jest ona wymagana oraz określenia lub

potwierdzenia dokładności wyposażenia pomiarowego. Powyższych właściwości wzorcowania nie posiada żadna forma sprawdzenia wyposażenia. Wymagania normy wskazujące konieczność wykonywania sprawdzeń wyposażenia laboratorium nie zakładają jako celu sprawdzenia - zapewnienie spójności pomiarowej lub określenie charakterystyk dokładności wyposażenia. Ogólne dyspozycje normy w tym zakresie (np. p. 5.5.2) w których użyto sformułowania „...Przed zainstalowaniem na miejscu użytkowania [...] wyposażenie powinno być wzorcowane lub sprawdzane [...]” odczytywane są często błędnie jako możliwość dowolnego i alternatywnego wyboru dla wyposażenia pomiarowego wzorcowania (okresowego) lub sprawdzania. Praktyka laboratoryjna wskazuje, że kwalifikowanie wyposażenia pomiarowego do wzorcowania lub sprawdzania prowadzone jest w wielu przypadkach w sposób nieprofesjonalny, na bazie „zwyczajowych zasad” w danym obszarze działalności, pozyskanych informacji od zaprzyjaźnionych (posiadających już akredytację) laboratoriów, lub co najgorsze – „ponieważ wymaga tego PCA”. Tak zidentyfikowana konieczność wzorcowania może okazać się zbędnym, uciążliwym wymaganiem, komplikującym funkcjonowanie laboratorium i narażającym go na ponoszenie regularnych, dodatkowych kosztów.

Każdy przypadek zakwalifikowania wyposażenia pomiarowego tylko do sprawdzania powinien być bardzo wnikliwie analizowany jako potencjalne źródło ryzyka dostarczenia klientom niemiernodajnego wyniku usługi. Analiza ta powinna bazować na zasadach dobrej profesjonalnej praktyki laboratoryjnej i uwzględniać stopień ryzyka.

## **Wzorcowanie, a dokładność wyposażenia pomiarowego**

Jak już wcześniej podkreślono, wzorcowanie, oprócz zasadniczej funkcji zapewnienia spójności pomiarowej, umożliwia, co niezwykle istotne, określenie charakterystyk dokładności przyrządów pomiarowych oraz wzorców miary. Znajomość dokładności wyposażenia pomiarowego i właściwy jej dobór do realizowanych w laboratoriach metod badawczych i/lub wzorcowań, stanowi podstawowy wymóg w odniesieniu do kompetencji technicznych laboratoriów. Jest również gwarancją przedstawiania przez laboratorium miarodajnych wyników badań i/lub wzorcowań z niepewnością określoną w oparciu o potwierdzone dane. Tylko takie wyniki można uznać za rzetelne i miarodajne – stanowiące podstawę do podejmowania decyzji w systemach oceny zgodności.

Należy jednak pamiętać, że charakterystyki dokładności wyposażenia pomiarowego zidentyfikowane w świadectwie wzorcowania, zostają określone i potwierdzone w chwili wzorcowania obiektu, w ściśle ustalonych warunkach (np. w określonych warunkach środowiskowych). Zmiany warunków, przy których stosowane jest wyposażenie pomiarowe oraz czas upływający od przeprowadzonego wzorcowania mogą wpływać na zmiany właściwości wyposażenia w odniesieniu do charakterystyk określonych w trakcie wzorcowania. Laboratorium zobowiązane jest, zawsze wtedy gdy jest to zasadne, do oceny stałości charakterystyk wyposażenia pomiarowego, które zostały wyznaczone w trakcie wzorcowania. Ocena ta jest wymagana do określenia dalszej przydatności wyposażenia do stosowania zgodnie z przeznaczeniem, tj. do utrzymania zaufania do statusu wzorcowania. Status wzorcowania wyposażenia pomiarowego, to przede wszystkim wyniki pomiarów podane w świadectwie wzorcowania. Świadectwo wzorcowania stanowi bardzo ważny dokument, który z jednej strony potwierdza spójność pomiarową wyposażenia pomiarowego, a z drugiej strony określa jego charakterystyki dokładności. Znajomość przez laboratorium dokładności wyposażenia pomiarowego jest bezwzględnie wymagana do określenia poprawnej wartości wielkości mierzonej w oparciu o wskazania przyrządu pomiarowego i/lub wzorca miary oraz do realizacji miarodajnego procesu szacowania niepewności pomiarów w badaniach i/lub wzorcowaniach.

Powyższe uwarunkowania wskazują wyraźnie, że również aspekt dokładności wyposażenia pomiarowego potwierdzanej w formie wzorcowania (a nie wyłącznie wymaganie dotyczące spójności pomiarowej) jest bardzo istotną charakterystyką tego procesu, która powinna być uwzględniona przez laboratorium przy podejmowaniu decyzji o konieczności wzorcowania wyposażenia pomiarowego lub objęciu go wyłącznie nadzorem w formie sprawdzania.

Inne formy oceny jakości wyposażenia pomiarowego, które nierzadko stosowane są w laboratoriach, takie jak np. sprawdzenie funkcjonowania wyposażenia, czy ocena charakterystyk na podstawie danych technicznych producenta, nie są formami miarodajnymi, które można zaakceptować, nawet jeżeli stosowane są tylko wyłącznie na etapie oceny ryzyka eksploatacji wyposażenia pomiarowego bez wzorcowania. Nasuwa się pytanie, czy w tej sytuacji całe wyposażenie pomiarowe laboratorium przed włączeniem do stosowania powinno być wzorcowane po to aby została określona jego dokładność?

W tym przypadku również udzielenie jednoznacznej, ogólnej odpowiedzi na powstające pytanie nie jest praktycznie możliwe. Każdy indywidualny przypadek stosowania wyposażenia pomiarowego wymaga analizy szeregu uwarunkowań, w której bezwzględnie konieczna jest ocena poziomu ryzyka związanego ze stosowaniem przyrządu o nie w pełni określonej dokładności. Konieczność świadomego podejmowania decyzji w tym zakresie, wskazana jest w p. 6.6.2.2.1 normy, gdzie dyspozycje obligują laboratorium do zapewnienia, aby nawet to wyposażenie pomiarowe laboratorium, które w przyjętym systemie nadzoru nie jest wzorcowane, zapewniało wymaganą (określoną przez laboratorium) niepewność pomiaru. Wymaganie to jednoznacznie wskazuje, że nawet w sytuacji, gdy określony egzemplarz wyposażenia pomiarowego stosowany w laboratorium nie będzie podlegał okresowemu wzorcowaniu, to z punktu widzenia konieczności znajomości jego charakterystyk dokładności, celowym jest przekazanie obiektu do wzorcowania bezpośrednio przed włączeniem go do eksploatacji. W tym miejscu nasuwa się oczywiście wątpliwość, czy takie podejście nie jest przypadkiem zbyt daleko posuniętą ostrożnością, powodującą zbędny wydatek środków finansowych i utrudnienie w funkcjonowaniu laboratorium. Wątpliwość ta jest w pełni zrozumiała, ale występujące w praktyce laboratoryjnej sytuacje, gdy brak miarodajnej informacji np. o dokładności wskazań przyrządu pomiarowego uniemożliwia jednoznaczną ocenę spełnienia ustalonego kryterium, potwierdzają, że przyjęcie powyższej zasady postępowania jest w pełni uzasadnione.

Wzorcowanie wyposażenia pomiarowego, to temat, który budził w przeszłości i nadal powoduje wiele dyskusji, kontrowersji i problematycznych sytuacji, szczególnie w działalności badawczej. Obserwowane są skrajne przypadki, od dążenia do objęcia wzorcowaniem wszystkich zaewidencjonowanych w laboratorium obiektów wyposażenia, np. łącznie z lodówką służącą tylko do przechowywania odczynników w „suchym i chłodnym miejscu”, do przypadku braku wzorcowania woltomierza 8 ½ cyfry ze względu na „bardzo wysoką dokładność” (rozdzielczość mylona jest tutaj z dokładnością), taką, że wzorcowanie nie jest już wymagane. Często występują również takie sytuacje, gdy świadectwa wzorcowania przyrządów pomiarowych są skrzętnie przechowywane w sejfach kierowników laboratoriów, by nie uległy zniszczeniu, wydobywane są z nich tylko na czas oceny PCA, a personel laboratorium stosuje w praktyce „surowe” wyniki pomiarów odczytane z przyrządów, bez uwzględnienia danych ze świadectwa wzorcowania.

Jedyną rozsądną i konstruktywną wskazówką dla wszystkich tych, których nęka wątpliwość – wzorcować, czy tylko sprawdzać?, weryfikować dokładność przyrządów, czy zawierzyć danym katalogowym i surowym wskazaniom przyrządów? - jest sugestia prowadzenia wnikliwej analizy każdej indywidualnej sytuacji zastosowania wyposażenia pomiarowego. Analiza ta powinna bazować na wiedzy, doświadczeniu i dobrej, profesjonalnej praktyce laboratoryjnej, popartej przyjęciem właściwych kryteriów oceny. Decyzja o zaniechaniu wzorcowania stosowanego przyrządu pomiarowego wymaga szczególnie dużej rozwagi i ostrożności, bowiem brak objęcia przyrządu

łańcuchem spójności pomiarowej w którym przekazywane są wartości jednostek miary wielkości fizycznej, może powodować błędy grube pomiaru, które przez długi okres czasu mogą być niezauważane w działalności laboratorium i być przyczyną wykonywania badań lub wzorcowań niezgodnych z wymaganiami.

## Literatura

1. PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących;
2. DA-05 Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca wykorzystywania badań biegłości/porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru laboratoriów;
3. DA-06 Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej;
4. EA-04/16 Wytyczne EA dotyczące wyrażania niepewności w badaniach ilościowych (EA Guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing);
5. DAB-07 Akredytacja laboratoriów badawczych. Wymagania szczegółowe;
6. PN-ISO 10012-1:1998+Ap1:2001 Wymagania dotyczące zapewnienia jakości wyposażenia pomiarowego – System potwierdzania metrologicznego wyposażenia pomiarowego

Elżbieta Michniewicz  
Główny Urząd Miar

## Główny Urząd Miar – powiązanie wzorców jednostek miar z jednostkami SI

*Główny Urząd Miar (GUM) pełni rolę Krajowej Instytucji Metrologicznej (NMI) zajmującej najwyższą pozycję w krajowym systemie miar. Stanowi element łączący krajowy system miar z systemem międzynarodowym (ogólnoświatowym). Podstawowym zadaniem GUM-u jest zapewnienie jednolitości miar poprzez realizację i rozpowszechnianie jednostek miar Międzynarodowego Układu Jednostek Miar (SI). W tym celu przechowuje wzorce jednostek miar i realizuje spójność pomiarową wykonywanych pomiarów.*

### 1. Wprowadzenie

Współczesny świat z zachodzącymi procesami globalizacji w produkcji przemysłowej, usługach, międzynarodowym handlu dąży do minimalizacji barier technicznych poprzez umowy międzynarodowe, zapewnienie spójności prawa krajowego i normalizację. Podstawą minimalizacji barier technicznych są rzetelne, budzące zaufanie pomiary i wyniki badań we wszystkich dziedzinach życia społeczeństwa globalnego. Wymagania, co do rzetelnych, powtarzalnych i porównywalnych pomiarów i wyników badań szybko rosną zwłaszcza w produkcji przemysłowej, w handlu, w dziedzinach związanych z jakością życia, a szczególnie w takich obszarach jak: bezpieczeństwo żywności, ochrona zdrowia, analiza zjawisk zachodzących w środowisku, w kryminalistyce, nauce i bezpieczeństwie. Realizację tych dążeń i wymagań może zapewnić sprawnie działający światowy system miar z rozwijającą się infrastrukturą, pozwalającą na wspólne działania w zakresie metrologii w bardzo szerokim sensie, począwszy od pomiarów wykonywanych na najniższym poziomie do badań naukowych nad nowymi wzorcami jednostek miar i metodami pomiarowymi. Podstawę światowego systemu miar tzn. systemu zapewniającego porównywalne pomiary, odnoszone do stabilnych, niezmiennych wzorców odniesienia stworzyła „Konwencja Metryczna”.

### 2. Infrastruktura metrologiczna

#### 2.1 „Kamienie milowe” na drodze do ogólnoświatowej jednolitości miar

Niezaprzeczalnie najważniejszym wydarzeniem, które odegrało i nadal odgrywa znaczącą rolę w realizacji idei „jednolitości miar” jest „Konwencja Metryczna”, traktat podpisany 20 maja 1875 r. przez 17 państw. Miało on na celu stworzenie warunków do zwiększenia wzajemnego zaufania pomiędzy krajami, co do rzetelności wyników pomiarów oraz doprowadzenie do międzynarodowej zgodności pomiarów. Temu celowi miało służyć rozpowszechnianie i doskonalenie systemu metrycznego, określenie międzynarodowych jednostek miar oraz zapewnienie równoważności wzorców jednostek miar w krajach sygnatariuszach „Konwencji”. Konwencja powołała do życia instytucje, które realizują te zadania: Generalną Konferencję Miar (CGPM - Conférence Générale des Poids et Mesures), Międzynarodowy Komitet Miar (CIPM – Comité International des Poids

et Measures), Międzynarodowe Biuro Miar (BIPM – Bureau International Poids et Measures). Idea prowadzenia wspólnych prac nad ujednoczeniem jednostek miar znalazła poparcie wielu krajów i do dzisiaj Konwencję podpisało 51 sygnatariuszy, a część państw ma status Państw Stowarzyszonych (22). Instytucje Konwencji wykonują zadania związane z jednostkami miar i ich realizacjami oraz zadania dotyczące światowego systemu miar (pomiarów). W ramach Konwencji zostały określone jednostki Międzynarodowego Układu Jednostek Miar (SI), do których odnosimy wszystkie pomiary i ich realizacje, czyli wzorce. Układ i wzorce jednostek miar podlegają ciągłym zmianom ze względu na rozwój nauki (nowe technologie), ale także ze względu na rosnące potrzeby handlu, przemysłu i społeczeństwa.

Drugim ważnym wydarzeniem była rezolucja dotycząca wzajemnego uznawania państwowych wzorców jednostek miar, wyników wzorcowania i pomiarów wykonywanych przez Krajowe Instytucje Metrologiczne podjęta przez 21 Generalną Konferencję Miar w 1999 r. Podpisano wówczas porozumienie o „Wzajemnym Uznawaniu Państwowych Wzorców Jednostek Miar oraz Świadectw Wzorcowania i Świadectw Pomiarów Wydawanych przez Krajowe Instytucje Metrologiczne” (Mutual Recognition Arrangement of national measurement standards and of calibration and measurement certificated issued by national metrology institutes) tzw. CIPM MRA (Mutual Recognition Arrangement). Porozumienie wymaga od NMIs i DIs określenia stopnia równoważności państwowych wzorców jednostek miar poprzez udział w porównaniach międzynarodowych, określenia możliwości przeprowadzania wzorcowań i pomiarów tzw. Calibration and Measurement Capabilities (CMCs) oraz wprowadzenie systemu zarządzania. Porozumienie zapewnia rzetelne podstawy techniczne do zawierania szerszych porozumień związanych z wymianą międzynarodową, handlem i z różnymi dziedzinami życia społecznego.

## **2.2 Krajowa instytucja metrologiczna – podstawowy element światowej infrastruktury metrologicznej**

Najważniejszym, podstawowym elementem światowej infrastruktury metrologicznej, światowego systemu miar, także systemów krajowych są Krajowe Instytucje Metrologiczne. Krajowa Instytucja Metrologiczna (NMI - National Metrology Institute) jest to instytucja wyznaczona decyzją właściwego organu państwowego, której zadaniem jest zapewnienie jednolitości miar w danym państwie poprzez rozwój i utrzymanie państwowych wzorców jednostek miar i przekazywanie jednostek miar. Zajmuje najwyższą pozycję w krajowym systemie metrologicznym rozwiniętego gospodarczo państwa. Struktura NMI może być różna i zależy to często od historycznych uwarunkowań. Podstawowym modelem jest jedna instytucja w państwie odpowiedzialna za realizację i utrzymywanie, w postaci państwowych wzorców, wszystkich odpowiednich jednostek oraz za rozpowszechnianie wśród klientów tych jednostek poprzez wzorcowanie, porównania i certyfikowane materiały odniesienia (CRM Certified Reference Materials). Rozwój nowych dziedzin pomiarowych i związana z tym konieczność budowy nowych wzorców jednostek miar spowodował powstanie tzw. Instytucji Desygnowanych (DI - Designated Institutes) instytucji, posiadających potencjał naukowy i techniczny do realizacji jednostek miar w tych nowych dziedzinach.

Przyjmuje się, że koncepcja organizacji krajowej instytucji narodziła się w Niemczech w 1887 r. kiedy, to została zrealizowana wspólna idea Wernera von Siemens i Hermanna von Helmholtz i powołano w Berlinie instytucję metrologiczną Physikalisch-Technische Reichsanstalt (PTR) poprzedniczkę obecnego PTB. Pierwszym prezydentem instytucji został Hermann Helmholtz. W Polsce Główny Urząd Miar został utworzony 1 kwietnia 1919 r. na mocy „Dekretu o miarach” z 8 lutego 1919 r. podpisanego przez Naczelnika Państwa Józefa Piłsudskiego.

Podstawowymi zadaniami realizowanymi przez Główny Urząd Miar są: realizacja jednostek miar Międzynarodowego Układu Jednostek Miar (SI) na uznanym międzynarodowym poziomie poprzez ustanowienie i utrzymywanie państwowych wzorców jednostek miar, zapewnienie równoważności między wzorcami państwowymi i międzynarodowymi (udział w porównaniach kluczowych i uzupełniających), przekazywanie jednostek miar do terenowej administracji miar, laboratoriów akredytowanych i innych użytkowników, przeprowadzanie badań na potrzeby oceny zgodności i metrologii prawnej, spełnianie wymagań CIPM MRA, w tym utrzymywanie systemu zarządzania.

### 3. Spójność pomiarowa

#### 3.1 Koncepcja „spójności pomiarowej”

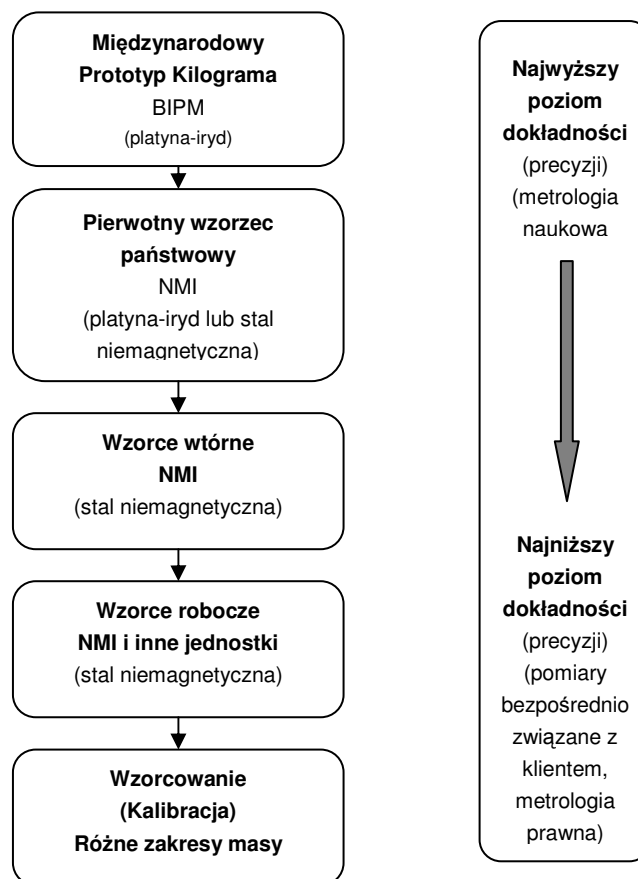
Zachowanie i wykazanie spójności pomiarowej jest podstawowym elementem potwierdzającym rzetelność i jednolitość pomiarów. Spójność pomiarowa zapewnia, że pomiar precyzyjnie określa wartość wielkości mierzonej w zakresie niepewności pomiaru oraz, że wynik pomiaru, niezależnie, gdzie był wykonany, jest powiązany z państwowym lub międzynarodowym wzorcem jednostki miary i powiązanie to jest udokumentowane.

Formalna definicja „spójności pomiarowej” została podana w przewodniku 99 ISO/IEC International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), i brzmi następująco (oficjalna wersja w języku polskim jest przygotowywana): „metrological traceability - property of a measurement result whereby the result can be related to a reference through a documented unbroken chain of calibrations, each contributing to the measurement uncertainty”

#### NOTES

1. For this definition, a 'reference' can be a definition of a measurement unit through its practical realization, or a measurement procedure including the measurement unit for a non-ordinal quantity, or a measurement standard.
2. Metrological traceability requires an established calibration hierarchy.
3. Specification of the reference must include the time at which this reference was used in establishing the calibration hierarchy, along with any other relevant metrological information about the reference, such as when the first calibration in the calibration hierarchy was performed.
4. For measurements with more than one input quantity in the measurement model, each of the input quantity values should itself be metrologically traceable and the calibration hierarchy involved may form a branched structure or a network. The effort involved in establishing metrological traceability for each input quantity value should be commensurate with its relative contribution to the measurement result.
5. Metrological traceability of a measurement result does not ensure that the measurement uncertainty is adequate for a given purpose or that there is an absence of mistakes.
6. A comparison between two measurement standards may be viewed as a calibration if the comparison is used to check and, if necessary, correct the quantity value and measurement uncertainty attributed to one of the measurement standards.
7. The ILAC considers the elements for confirming metrological traceability to be an unbroken metrological traceability chain to an international measurement standard or a national measurement standard, a documented measurement uncertainty, a documented measurement procedure, accredited technical competence, metrological traceability to the SI, and calibration intervals (see ILAC P-10:2002).
8. The abbreviated term "traceability" is sometimes used to mean 'metrological traceability' as well as other concepts, such as 'sample traceability' or 'document traceability' or 'instrument traceability' or 'material traceability', where the history ("trace") of an item is meant. Therefore, the full term of "metrological traceability" is preferred if there is any risk of confusion.

Dla zobrazowania nieprzerwanego łańcucha spójności pomiarowej poniżej przedstawiono schemat różnych typów wzorców dla wielkości „masa” opracowany przez BIPM, wskazujący jednocześnie hierarchie wzorców wynikającą z jakości metrologicznej.



### 3.2 Zapewnienie spójności pomiarowej przez Główny Urząd Miar

Pomiary wykonywane w laboratoriach Głównego Urzędu Miar są spójne z jednostkami miar SI. Spójność pomiarowa zachowywana jest poprzez wzorcowanie wzorców wtórnych w innych Krajowych Instytucjach Metrologicznych lub przez utrzymywanie wzorców pierwotnych, które stanowią „źródło” spójności pomiarowej. Wzorce jednostek miar przechowywane w GUM, o najwyższej jakości metrologicznej mają status państwowych wzorców jednostek miar lub wzorców odniesienia GUM. Obecnie w GUM przechowuje się 15 państwowych wzorców, wzorzec: długości, kąta płaskiego, kąta skręcenia płaszczyzny polaryzacji płasko spolaryzowanej fali świetlnej w widzialnym zakresie widma, pH, masy, gęstości, oporu elektrycznego, współczynnika załamania światła, pojemności elektrycznej, światłości, temperatury w zakresie od - 189,3442 °C do 961,78 °C, czasu i częstotliwości, strumienia świetlnego, indukcyjności, napięcia elektrycznego stałego. Dwa wzorce przechowywane są w Instytucjach Desygnowanych: wzorzec temperatury w zakresie od 13,8033 K do 273,16 K w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN oraz wzorzec aktywności promieniotwórczej radionuklidów w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Izotopów POLATOM.

Najczęściej wzorce wtórne GUM odnoszone są do międzynarodowych wzorców przechowywanych w Międzynarodowym Biurze Miar (BIPM) oraz do państwowych wzorców jednostek miar przechowywanych w National Physical Laboratory (NPL) - Anglia, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) – Niemcy. Do międzynarodowych wzorców jednostek miar jest odnoszony, między innymi, polski państwowy wzorzec jednostki masy - prototyp kilograma nr 51, wzorzec wtórny oporu elektrycznego, który wkrótce zostanie zastąpiony wzorcem pierwotnym opartym na zjawisku kwantowym Halla, wzorzec pojemności. Przykładowo, w NPL wzorcowane są wzorce indukcyjności, wzorce ciśnienia itd., a w PTB wzorce ciśnienia, siły, w dziedzinie drgań mechanicznych wzorzec odniesienia, jakim jest niskoczęstotliwościowy przetwornik drgań, wzorce napięcia i prądu

przemienne, wzorce mocy i tłumienia wielkiej częstotliwości i inne. Natomiast wzorzec jednostki objętości przepływu i strumienia objętości gazu oraz wzorzec jednostki objętości przepływu i strumienia objętości wody mają bezpośrednie powiązanie z wzorcami państwowymi lub wzorcami odniesienia GUM - z państwowym wzorcem jednostki masy, państwowym wzorcem jednostki długości, państwowym wzorcem jednostki temperatury, państwowym wzorcem jednostki czasu i częstotliwości i wzorcem odniesienia jednostki ciśnienia.

Wzorce pierwotne np. jednostka długości, jednostka napięcia elektrycznego stałego są „źródłami” spójności pomiarowej i biorą bezpośrednio lub pośrednio udział w porównaniach kluczowych lub uzupełniających. Udział w porównaniach jest także zobowiązaniem GUM wynikającym z podpisanego porozumienia MRA.

### 3.3 Przekazywanie jednostek miar realizowanych w Głównym Urzędzie Miar

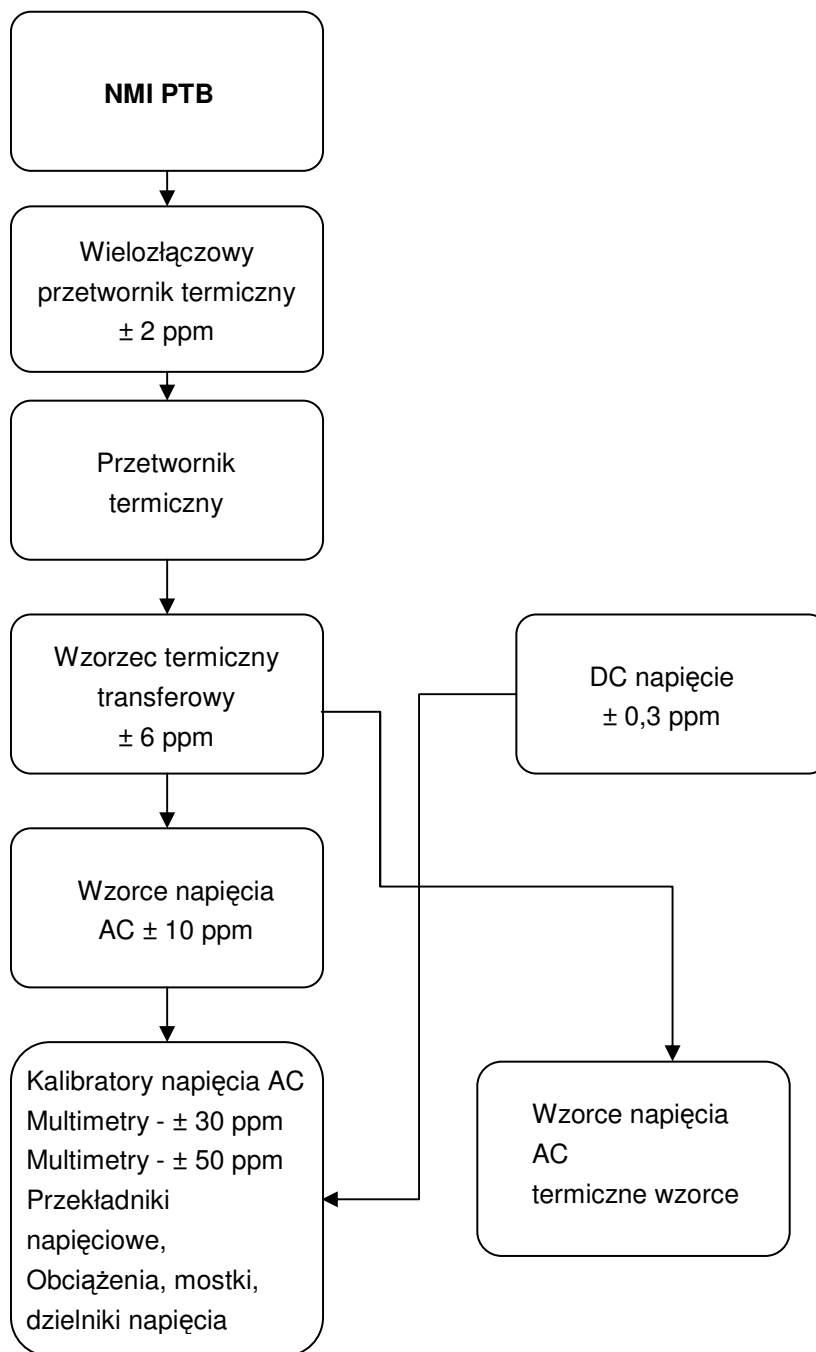
Laboratoria Głównego Urzędu Miar przekazują, poprzez wzorcowania, jednostki miar od wzorców przechowywanych w GUM na przyrządy pomiarowe klientów, przeprowadzają także badania. Działają zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących”. Potwierdzeniem wykonanych wzorcowań są świadectwa wzorcowania zawierające wszystkie niezbędne elementy określone w ww. normie. Stosowana terminologia jest zgodna z Międzynarodowym Słownikiem Podstawowych i Ogólnych Terminów w Metrologii. Niepewność pomiaru podawana jest zgodnie z zaleceniami dokumentów: Wyrażanie Niepewności Pomiaru. Przewodnik albo dokumentu EA-4/02 Wyrażanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu.

Na świadectwach wzorcowania dotyczących usług, które zgodnie z MRA są umieszczone w tabelach CMC's w bazie KCDB jest umieszczone logo CIPM MRA oraz oświadczenie zalecane przez Joint Committee of the Regional Metrology Organization and the BIPM (JCRB) „This certificate is consistent with the capabilities that are included in Appendix C of the MRA drawn up by the CIPM. Under the MRA, all participating institutes recognize the validity of each other's calibration and measurement certificates for the quantities, ranges and measurement uncertainties specified in Appendix C (for details see <http://www.bipm.org>).” Na świadectwach oświadczenie jest w języku polskim. GUM wydaje także świadectwa dwujęzyczne w języku polskim i angielskim, oczywiście na życzenie klienta.

## 4. Zakończenie

Główny Urząd Miar pełni rolę Krajowej Instytucji Metrologicznej. Wraz z dwoma Instytucjami Desygnowanymi przechowuje uznane formalnie państwowe wzorce jednostek miar oraz wzorce odniesienia GUM, wzorce o najwyższej jakości metrologicznej w kraju, które stanowią odniesienie dla pomiarów w kraju. Spójność pomiarową wyników pomiaru zapewnia poprzez własne wzorce pierwotne albo przez wzorcowanie wzorców wtórnych w BIPM i innych Krajowych Instytucjach Metrologicznych. Spełnia zobowiązania wynikające z MRA tzn. bierze udział w porównaniach kluczowych i uzupełniających, zapewnia odpowiednią jakość usług zgłoszonych do CMC's, oraz ma wprowadzony system zarządzania. W miarę możliwości stwarza warunki pozwalające innym podmiotom w kraju na wykazanie spójności pomiarowej.

Poniżej przykład nieprzerwanego łańcucha wzorcowań dla wielkości napięcia przemienne.



## Literatura

1. BIPM: Evolving Leads for Metrology in Trade, Industry and Society and the Role of the BIPM
2. ISO/IEC: Guide 99, International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), 2007
3. ILAC-P10:2002: Polityka ILAC dotycząca spójności pomiarowej wyników pomiarów
4. EURAMET: Metrology - in short, 3rd edition

## Ocena świadectw wzorcowania

*W referacie przedstawiono wytyczne dotyczące oceny i przedstawiania zgodności wyników pomiarów ze specyfikacją zawarte w dokumencie ILAC-G8:1996. Omówiono zawartość świadectw wzorcowania wystawianych przez akredytowane laboratoria wzorcujące. Przedstawiono także przykładowe kryteria stosowane do oceny świadectw wzorcowania w celu określenia zakresu stosowania przyrządów pomiarowych.*

### 1. Wstęp

Zgodnie z wymaganiami odnośnych norm i dokumentów wydanych przez Polskie Centrum Akredytacji wyposażenie pomiarowe stosowane do wzorcowań, badań i inspekcji podlega wzorcowaniu. Wzorcowanie powinno być wykonywane przez krajową lub zagraniczną instytucję metrologiczną (w Polsce – Główny Urząd Miar) albo przez akredytowane laboratoria wzorcujące o odpowiedniej najlepszej możliwości pomiarowej.

Na podstawie otrzymanych wyników użytkownik musi podjąć decyzję o zakresie zastosowania wyposażenia pomiarowego. Musi więc określić swoje wymagania i odpowiedzieć na pytanie, czy wyniki pozwalają wykorzystać przyrząd w całym zakresie pomiarowym. Ocenę taką może wykonać laboratorium wzorcujące przyrząd albo użytkownik sam.

### 2. Ocena zgodności z wymaganiami

Zasady potwierdzania zgodności pomiaru z wymaganiami określone są w Dokumencie ILAC-G8 [7].

W myśl tego rozróżnia się pięć przypadków określania zgodności/niezgodności pomiaru z wymaganiami: w stosunku do górnej i dolnej wartości granicznej wynikającej z założonych wymagań, co ilustruje rys. 1. Stosunek niepewności pomiaru do przedziału (z granicą dolną i górną) musi być racjonalnie mały (to jest 1:3).

**Zgodny (Z)** - Wyniki pomiaru zwiększone lub zmniejszone o połowę przedziału niepewności rozszerzonej przy poziomie ufności 95% nie przekraczają odpowiednio górnej/dolnej wartości granicznej, a zatem można stwierdzić zgodność ze specyfikacją we wzorcowanym zakresie.

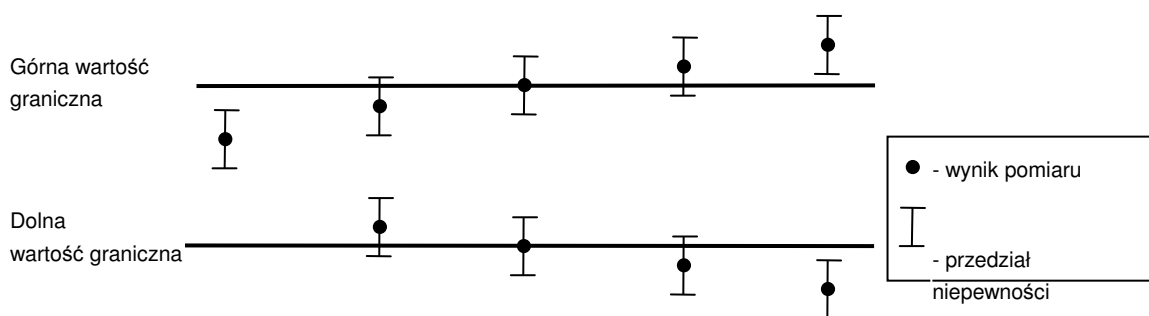
**Zgodny\* (Z\*)** - Wyniki pomiaru leżą poniżej (powyżej) odpowiednio górnej/dolnej granicy wartości podanej w specyfikacji o wartość mniejszą niż połowa przedziału niepewności; zatem nie można stwierdzić zgodności/niezgodności przy poziomie ufności 95%. Jednak, gdy akceptowalny poziom ufności jest mniejszy niż 95%, wtedy może być możliwe stwierdzenie zgodności.

**Nieokreślony (X)** - Wynik pomiaru jest równy wartości granicznej określonej w specyfikacji; dlatego też nie jest możliwe stwierdzenie zgodności ani niezgodności przy podanym poziomie ufności. Jednak, gdy akceptowalny poziom ufności jest mniejszy niż 95%, a granica w specyfikacji zdefiniowana jest jako odpowiednio  $\leq$ ,  $\geq$ , wtedy może być możliwe

stwierdzenie zgodności. Jeżeli granica w specyfikacji zdefiniowana jest jako odpowiednio  $<$ ,  $>$ , wtedy może być możliwe stwierdzenie niezgodności.

**Niezgodny\* (N\*)** - Wyniki pomiaru leżą powyżej (poniżej) odpowiednio górnej /dolnej granicy wartości podanej w specyfikacji o wartość mniejszą niż połowa przedziału niepewności; zatem nie można stwierdzić zgodności/niezgodności przy poziomie ufności 95%. Jednak, gdy akceptowalny poziom ufności jest mniejszy niż 95%, wtedy może być możliwe stwierdzenie niezgodności.

**Niezgodny (N)** - Wyniki pomiaru zmniejszone lub zwiększone o połowę przedziału niepewności rozszerzonej przy poziomie ufności 95% znajdują się poza odpowiednio górną i dolną wartością graniczną, a zatem można stwierdzić niezgodność ze specyfikacją we wzorcowanym zakresie.



Z – Zgodny Z\* – Zgodny\* X – Nieokreślony N\* – Niezgodny\* N – Niezgodny

**Rys.1** Kryteria określania zgodności/niezgodności z wymaganiami.

### 3. Świadectwo wzorcowania



Polskie Centrum Akredytacji określiło wzór świadectwa wzorcowania dla akredytowanych laboratoriów wzorcujących zarówno jego wygląd graficzny jak i zawartość merytoryczną. Świadectwo wzorcowania jest jednoznacznie zidentyfikowane i zawiera wszystkie wymagane dane ([3] p.5.10.2). Poniżej na rys. 1 przedstawiony został wzór pierwszej strony świadectwa wzorcowania oraz opisane zostały zagadnienia związane ze spójnością pomiarową, wynikami wzorcowania, niepewnością pomiarów oraz zgodności wyników z wymaganiami. Wzór świadectwa wzorcowania znajduje się na stronie internetowej PCA ([www.pca.gov.pl](http://www.pca.gov.pl)).

### 3.1. Wzór świadectwa

#### 3.1.1 Spójność pomiarowa

Spójność pomiarowa [1] to właściwość wyniku pomiaru lub wzorca jednostki miary polegająca na tym, że można je powiązać z określonymi odniesieniami, na ogół z wzorcami państwowymi lub międzynarodowymi jednostek miar za pośrednictwem nieprzerwanego łańcucha porównań, z których wszystkie mają określone niepewności.

Podstawowym elementem zapewnienia spójności pomiarowej laboratorium jest powiązanie swoich własnych wzorców odniesienia i przyrządów pomiarowych z jednostkami Międzynarodowego Układu Jednostek Miar SI za pośrednictwem nieprzerwanego łańcucha wzorcowań lub porównań z odpowiednimi wzorcami pierwotnymi jednostek miar SI. Np. zapewnienie spójności pomiarowej w Laboratorium Metrologii Elektrycznej, Elektronicznej i Optoelektrycznej Instytutu Łączności realizowane jest poprzez odniesienie do państwowych wzorców jednostek miar realizowanych np. w Głównym Urzędzie Miar (GUM), w Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB) oraz National Institute of Standards and Technology (NIST), National Physical Laboratory (NPL) bezpośrednio lub za pośrednictwem akredytowanych laboratoriów wzorcujących. Na rys.3 przedstawiono system przekazywania jednostek miar.

(logo organizacji wydającej świadectwa)	(Nazwa, adres, e-mail i nr telefonu organizacji wydającej świadectwa)	 
Laboratorium wzorcujące akredytowane przez Polskie Centrum Akredytacji, sygnaturyza porozumień EA MLA i ILAC MRA dotyczących wzajemnego uznawania świadectw wzorcowania. Nr akredytacji AP XXX.		
<b>ŚWIADECTWO WZORCOWANIA</b>		
Data wydania:	(dzień, miesiąc-słownie, rok)	Nr świadectwa: Strona 1/..
<b>PRZEDMIOT WZORCOWANIA</b>	(Dane identyfikujące przyrząd pomiarowy - nazwa, typ, numer fabryczny, wydawca, itp.)	
<b>ZGŁASZAJĄCY</b>	(Dane identyfikujące zgłaszającego - pełna nazwa i adres)	
<b>UŻYTKOWNIK<sup>1) 4)</sup></b>	(Dane identyfikujące użytkownika - pełna nazwa i adres)	
<b>MIEJSCE WZORCOWANIA<sup>2) 4)</sup></b>	(Adres, nazwa firmy, dział, pomieszczenie)	
<b>METODA WZORCOWANIA</b>	(Identyfikacja właściwego dokumentu - nazwa, symbol, nr wydania i data)	
<b>WARUNKI ŚRODOWISKOWE</b>	(Warunki środowiskowe występujące w czasie wykonywania wzorcowania)	
<b>DATA WYKONANIA WZORCOWANIA</b>	(Data (daty): dzień, miesiąc-słownie, rok)	
<b>SPÓJNOŚĆ POMIAROWA</b>	Wyniki wzorcowania zostały odniesione do [państwowego wzorca jednostki miary (nazwa wielkości fizycznej) albo wzorca odniesienia] utrzymywanego w [pełna nazwa NMI (np. GUM) lub nazwa jednostki organizacyjnej i kraj (jeżeli inny niż Polska)] poprzez zastosowanie (identyfikacja wzorca jednostki miary zastosowanego przez laboratorium do wzorcowania)	
<b>WYNIKI WZORCOWANIA<sup>3) 4)</sup></b>	Podano na stronie (stronach) ... niniejszego świadectwa wraz z wartościami niepewności pomiaru	
<b>NEPEWNOŚĆ POMIARU</b>	Niepewność pomiaru została określona zgodnie z dokumentem EA-4/02. Podane wartości niepewności stanowią niepewności rozszerzone przy poziomie ufności ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia $K = \dots$	
<b>ZGODNOŚĆ Z WYMAGANIAMI<sup>3) 4)</sup></b>	W wyniku wzorcowania stwierdzono, że (nazwa przyrządu pomiarowego) spełnia wymagania metrologiczne ustalone w [przepisach, normach, zaleceniach międzynarodowych albo innych właściwych dokumentach (identyfikacja przywołanych dokumentów i punktów, w odniesieniu do których oceniana jest zgodność)]	
	(Pieczęć okrągła według wzoru uzgodnionego z PCA)	(imię, nazwisko, stanowisko służbowe i podpis kierownika laboratorium albo jego zastępcy)
Niniejsze świadectwo może być okazywane lub kopiowane tylko w całości.		

Rys. 2 Wzór świadectwa wzorcowania



**Rys. 3.** System przekazywania jednostek miar

### 3.1.2 Wyniki wzorcowania

W świadectwie wzorcowania podawane są wyniki wzorcowania wraz z wartościami niepewności pomiaru. Wyniki te podawane są w Wynikach wzorcowania.

#### 3.1.2.1 Niepewność pomiaru

Niepewność pomiaru [1] jest to parametr związany z wynikiem pomiaru charakteryzującym rozrzut wartości, które można przypisać wielkości mierzonej. Niepewność pomiaru zawiera na ogół wiele składników. Niektóre z nich można wyznaczyć na podstawie rozkładu statystycznego wyników szeregu pomiarów i można je scharakteryzować odchyleniem standardowym eksperymentalnym. Inne są szacowane na podstawie zakładanych rozkładów prawdopodobieństwa opartych na doświadczeniu lub innych informacjach, jak na przykład składniki związane z poprawkami lub wzorcami odniesienia.

Niepewność pomiaru podawana w świadectwie wzorcowania określana jest zgodnie z dokumentem EA-4/02 [6], w myśl którego podane niepewności stanowią niepewności rozszerzone przy poziomie ufności ok. 95% i współczynniku rozszerzenia  $k$ , który przyjmuje wartość  $k=2$  dla rozkładu normalnego (Gaussa) wielkości mierzonej,  $k=1,65$  dla rozkładu prostokątnego wielkości mierzonej oraz wartości  $k$  określonej zależnością matematyczną w zależności od dominujących rozkładów prostokątnych dla rozkładu trapezowego.

#### 3.1.3 Zgodność z wymaganiami

Laboratorium stosownie do życzeń klienta podaje wyniki wzorcowania lub zgodność z wymaganiami. Orzeczenie o zgodności z wymaganiami metrologicznymi może wystawić laboratorium jedynie w przypadku spełnienia następującego warunku (por. p.4): wartości wyznaczonych poprawek (moduły) powiększone o niepewność rozszerzoną ich wyznaczenia nie przekraczają wartości błędu dopuszczalnego oraz aby niepewność pomiaru była odpowiednio lepsza od błędu dopuszczalnego (np. dla multimetrów zaleca się niepewność pomiaru trzy razy mniejszą od błędu dopuszczalnego).

$$|\delta y| + U \leq |\Delta_{\text{dop}}| \quad (1)$$

gdzie:

$\delta y$  - wartość poprawki wzorcowanego przyrządu pomiarowego

$U = k \cdot u$  - niepewność wyznaczenia poprawki dla wyznaczonej wartości współczynnika rozszerzenia  $k$  (prawdopodobieństwo  $\sim 95\%$ ),  $u$  - niepewność standardowa,

$\Delta_{\text{dop}}$  - dopuszczalny błąd graniczny określony przez wytwórcę w instrukcji obsługi.

## 4. Kryteria oceny świadectw

Wyniki otrzymane podczas wzorcowania podlegają ocenie zgodności ze specyfikacją techniczną lub innymi wyspecyfikowanymi kryteriami. Klient, który otrzymuje świadectwo wzorcowania musi zapoznać się z wynikami wzorcowania, przeprowadzić analizę uzyskanych wyników i podjąć decyzję co do dalszego używania przyrządu tzn. określenia zakresu i swoich możliwości pomiarowych.

Zastosowanie kryterium uwarunkowane jest specyfiką danej dziedziny i możliwościami pomiarowymi laboratorium.

### 4.1 Wynik oceny „Zgodny”

#### 4.1.1 Podstawowe rozwiązanie

Przyrząd spełnia wymagania metrologiczne ustalone np. w specyfikacji technicznej, użytkownik może stosować go we wzorcowanym zakresie pomiarowym zgodnie z tymi danymi.

Jako wynik pomiaru przyjmujemy wskazanie przyrządu, składnik niepewności wynikający z zastosowania przyrządu wynika z jego danych technicznych.

#### 4.1.2 Inne rozwiązania

W uzasadnionych przypadkach użytkownik może podjąć decyzję o używaniu swojego przyrządu pomiarowego zgodnie z wynikami uzyskanymi podczas wzorcowania tzn. stosować poprawki wraz z niepewnościami ich wyznaczenia. Musi uwzględnić wówczas stabilność (zmiennosc) tych wartości w czasie użytkowania. Ta stabilność może być podana w danych technicznych przyrządu pomiarowego, ale często określa się ją na podstawie poprzednich wzorcowań lub wiedzy teoretycznej.

Jako wynik pomiaru przyjmujemy wskazanie przyrządu z uwzględnieniem poprawki, składniki niepewności wynikające z zastosowania przyrządu wynikają z niepewności wyznaczenia poprawki i stabilności wyników.

### 4.2 Wynik oceny „Zgodny\*\*”

#### 4.2.1 Podstawowe rozwiązanie

Przyrząd spełnia wymagania metrologiczne ustalone np. w specyfikacji technicznej, pod warunkiem zwiększenia dopuszczalnych wartości granicznych, użytkownik może stosować go we wzorcowanym zakresie pomiarowym zgodnie z tymi danymi uwzględniając jego niepewność wzorcowania.

Jako wynik pomiaru przyjmujemy wskazanie przyrządu, składnik niepewności wynikający z zastosowania przyrządu wynika z danych technicznych zwiększony o niepewność wzorcowania

#### 4.2.2 Inne rozwiązanie

W uzasadnionych przypadkach użytkownik może podjąć decyzję o używaniu swojego przyrządu pomiarowego zgodnie z wynikami uzyskanymi podczas wzorcowania tzn. stosować poprawki wraz z niepewnościami ich wyznaczenia. Musi uwzględnić wówczas stabilność (zmiennosc) tych wartości w czasie użytkowania.

Jako wynik pomiaru przyjmujemy wskazanie przyrządu z uwzględnieniem poprawki, składniki niepewności wynikające z zastosowania przyrządu wynikają z niepewności wyznaczenia poprawki i stabilności wyników.

#### 4.3 Wynik oceny „Nieokreślony”

##### 4.3.1 Rozwiązanie 1

W uzasadnionych przypadkach użytkownik może podjąć decyzję o używaniu swojego przyrządu pomiarowego zgodnie z wynikami uzyskanymi podczas wzorcowania tzn. stosować poprawki wraz z niepewnościami ich wyznaczenia. Musi uwzględnić wówczas stabilność (zmiennosc) tych wartości w czasie użytkowania.

Jako wynik pomiaru przyjmujemy wskazanie przyrządu z uwzględnieniem poprawki, składniki niepewności wynikające z zastosowania przyrządu wynikają z niepewności wyznaczenia poprawki i stabilności wyników.

##### 4.3.2 Rozwiązanie 2

Dla granicy  $\leq$ ,  $\geq$  przyrząd spełnia wymagania metrologiczne ustalone np. w specyfikacji technicznej, pod warunkiem zwiększenia dopuszczalnych wartości granicznych, użytkownik może stosować go we wzorcowanym zakresie pomiarowym zgodnie z tymi danymi uwzględniając niepewność wzorcowania.

Jako wynik pomiaru przyjmujemy wskazanie przyrządu, składnik niepewności wynikający z zastosowania przyrządu wynika z danych technicznych zwiększony o niepewność wzorcowania.

##### 4.3.2 Rozwiązanie 3

Dla granicy  $<$ ,  $>$  użytkownik może pogorszyć klasę przyrządu.

Jako wynik pomiaru przyjmujemy wskazanie przyrządu, składnik niepewności wynikający z zastosowania przyrządu wynika z pogorszonych danych technicznych.

#### 4.4 Wynik oceny „Niegodny\*” i „Niegodny”

##### 4.4.1 Rozwiązanie 1

W przypadku, gdy ze świadectwa wzorowania wynika, że przyrząd nie spełnia wymagań metrologicznych ustalonych we właściwych dokumentach użytkownik musi:

- podjąć decyzję o naprawie przyrządu lub adiustacji lub stosowaniu go w ograniczonym zakresie. Po naprawie lub adiustacji przyrząd należy ponownie wyzorcować.
- przeprowadzić analizę wykonanych tym przyrządem pomiarów i ustalić jaki wpływ na wykonane wcześniej pomiary miała wykryta niezgodność z wymaganiami. Jeżeli istnieje możliwość, że wykonane wcześniej pomiary mogą być niewiarygodne należy je powtórzyć przyrządem, co do którego mamy pewność, że jest zgodny z wymaganiami.

#### 4.4.2 Rozwiązanie 2

W uzasadnionych przypadkach użytkownik może podjąć decyzję używaniu swojego przyrządu pomiarowego zgodnie z wynikami uzyskanymi podczas wzorcowania tzn. stosować poprawki wraz z niepewnościami ich wyznaczenia. Musi uwzględnić wówczas stabilność (zmiennność) tych wartości w czasie użytkowania.

Jako wynik pomiaru przyjmujemy wskazanie przyrządu z uwzględnieniem poprawki, składniki niepewności wynikające z zastosowania przyrządu wynikają z niepewności wyznaczenia poprawki i stabilności wyników.

#### 4.4.3 Rozwiązanie 3

Użytkownik może pogorszyć klasę przyrządu.

Jako wynik pomiaru przyjmujemy wskazanie przyrządu, składnik niepewności wynikający z zastosowania przyrządu wynika z pogorszonych danych technicznych.

### 5. Podsumowanie

Interpretacja wyników wzorcowania leży po stronie użytkownika przyrządu pomiarowego, gdyż on ponosi odpowiedzialność za wykonywane przez siebie pomiary. Jednak współpraca w tym zakresie z laboratorium wzorcującym wydaje się niezbędna.

### Literatura

1. Międzynarodowy słownik podstawowych i ogólnych terminów metrologii. 1993 r.
2. PN-EN ISO 9001. Systemy zarządzania jakością. Wymagania. 2009 r.
3. PN-EN ISO/IEC 17025:2001. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
4. DA-06. Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej.
5. EA-4/07. Traceability of Measuring and Test Equipment to National Standards. (Powiązanie wyposażenia pomiarowego i badawczego z wzorcami państwowymi jednostek miar) listopad 1995r.
6. EA-4/02 Wyrażanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu 1997
7. ILAC-G8:2006 Wytyczne dotyczące oceny i przedstawiania zgodności ze specyfikacją (w oparciu o pomiary i badania laboratoryjne) 1996



Sławomir Janas

**RADWAG Wagi Elektroniczne Witold Lewandowski**

## Warunki środowiskowe dla poprawnej pracy wąg elektronicznych

*Niniejsza publikacja zawiera omówienie problematyki pomiarów masy w nawiązaniu do warunków otoczenia. Składa się z trzech części. Część pierwsza obejmuje podstawowe informacje związane z przygotowaniem wagi do pracy. Przedstawione tu są zagadnienia związane z poziomowaniem wagi, regulacją dokładności, odczytem wyniku, itp. Część druga zawiera informacje o miejscu pracy wąg oraz czynnikach, jakie tam występują. Głównie z nich to temperatura, wilgotność oraz kompatybilność elektromagnetyczna. Szczególną uwagę zwrócono na powiązanie czynnik – reakcja wagi co ma kluczowe znaczenie dla dokładnych pomiarów mas. Część trzecia omawia wpływ czynników fizycznych na procesy ważenia, takich jak temperatura, gęstość powietrza, przyspieszenie ziemskie itp.*

### Wprowadzenie

Systemy jakości które obecnie są powszechnie stosowane w wielu organizacjach precyzyjnie określają wymagania dla urządzeń pomiarowych oraz warunki w jakich mogą one poprawnie pracować. Ze względu na swoją specyfikę bardzo trudno jest w konkretnym systemie jakości określić wpływ zmian warunków środowiskowych na przyrządy pomiarowe. Takie zależności może określić najlepiej producent poprzez realizację serii własnych badań. Jest to szczególnie ważne dla dokładnych pomiarów masy.

### Część 1. Przygotowanie wagi do pracy

Waga jako urządzenie elektroniczne wymaga wstępnego przygotowania do pracy. Wynika to z jej budowy, dokładności oraz warunków w miejscu pracy. W większości przypadków proces ten jest opisywany w dokumentacji wagi, lecz jak pokazuje praktyka nie zawsze może być realizowany ze względu na zrozumienie problemu przez użytkownika.

#### 1. 1. Pierwsze załączenie wagi do sieci

Powinno być wykonane po ustawieniu wagi na miejscu pracy. Jednakże w pewnych przypadkach należy po skompletowaniu wagi odczekać kilka godzin. Taka sytuacja występuje wówczas, gdy waga ma bardzo niską temperaturę względem pokoju wagowego np. waga na temperaturę 5°C a temperatura pokoju wynosi 22°C. Wskutek ogrzewania może nastąpić proces skraplania się i część wilgoci znajdzie się w obrębie modułów elektronicznych lub mechanizmu wagowego. Generalnie jest to zjawisko niekorzystne dla wszystkich urządzeń elektronicznych, które czasami jest przyczyną usterek. W związku z tym należy przestrzegać czasu nagrzewania wagi oraz czasu aklimatyzacji. Jest to gwarancją poprawności działania wagi i rzetelności pomiarów.

## 1.2. Poziomowanie wagi

Po ustawieniu wagi należy sprawdzić czy pęcherzyk powietrza znajduje się w centralnym miejscu poziomniczki. Takie ustawienie jest pierwszym krokiem dla uzyskiwania poprawnych wyników. Dokładność tradycyjnych poziomniczek stosowanych w konstrukcjach wag elektronicznych jest rzędu 5' – 20'.

Należy przy tym zaznaczyć, że to jaka poziomniczka będzie zastosowana wynika z konstrukcji mechanicznej wagi. Stosowane badanie wpływu poziomu na wskazania wagi jest realizowane zgodnie z normą PN-EN 45501 pkt. 3.9.1. „Pochylenie” na etapie certyfikacji wyrobu.

Innym rozwiązaniem wspomagającym proces poziomowania są poziomniczki elektroniczne. Są to specjalistyczne układy, które znacznie dokładniej potrafią wskazać punkt zerowy, nawet z dokładnością do 0,06'. Oceniając ogólnie to zagadnienie należy stwierdzić, że dla tradycyjnych poziomniczek głównym problemem jest ich histereza, czyli brak powtarzalności przy takim samym wychyleniu układu. Dodatkowo zawsze pozostaje czynnik ludzki, czyli subiektywna ocena poprawności poziomu. Takiej wady nie posiadają poziomniczki elektroniczne, choć koszt ich adaptacji do wag jest znacznie wyższy. Zastosowanie takich układów poziomujących stwarza dodatkowe możliwości w zakresie szybkiej informacji (alarm), wówczas, gdy poziom jest nieprawidłowy.

## 1.3. Przygotowanie wagi do ważenia – regulacja dokładności

Przed przystąpieniem do ważenia należy dokonać regulacji dokładności wagi. Zależnie od typu konstrukcji wagi, taką czynność wykonuje się:

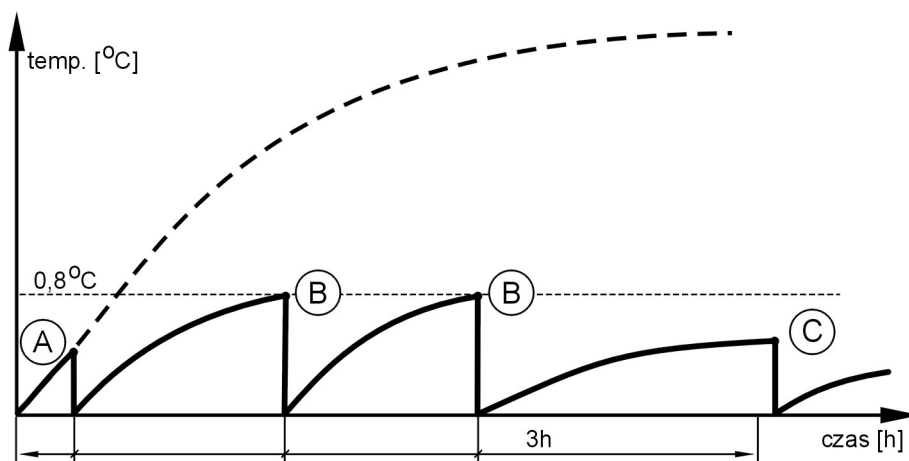
- wzorcem zewnętrznym o odpowiedniej masie tzw. adiustacja zewnętrzna
- poprzez automatyczną adiustację wzorcem zabudowanym wewnątrz wagi tzw. adiustacja wewnętrzna.

Ogólnie adiustacja polega na porównaniu masy wzorca (wewnętrznego lub zewnętrznego) z masą, która jest podana w menu fabrycznym wagi. Wskutek tego porównania korygowana jest dokładność wagi. Dla wag wyposażonych w adiustację automatyczną można wyróżnić 3 rodzaje adiustacji:

- adiustacja inicjalizacyjna (startowa)  
po włączeniu waga przeprowadzi automatycznie adiustację w celu korekcji błędów.

- adiustacja temperaturowa  
przeprowadzona automatycznie po zmianie temperatury wewnątrz wagi o wartość większą niż wartość zadeklarowaną w parametrach fabrycznych wagi.

- adiustacja czasowa (z uwzględnieniem upływu czasu)  
Przeprowadzana automatycznie po upływie odcinka czasowego zadeklarowanego w parametrach fabrycznych wagi. Czas mierzony jest od momentu wykonania ostatniej adiustacji.



**Rys 1.** Dryft wskazania wagi zależnie od zmian temperatury np. w czasie nagrzewania własnego wagi

- A – adiustacja inicjalizacyjna (startowa)
- B – adiustacja temperaturowa
- C – adiustacja czasowa

Linia przerywana pokazuje błąd wskazań wagi w przypadku, gdy adiustacja nie zostanie wykonana. Zgodnie z zasadami Dobrej Praktyki Laboratoryjnej, regulację dokładności wskazań wagi należy przeprowadzać w pewnych odstępach czasu oraz przed rozpoczęciem pomiarów. Zasadnym jest również dokumentowanie poprawności wykonania takiej procedury.

#### 1.4. Czas ważenia – gotowość do odczytu

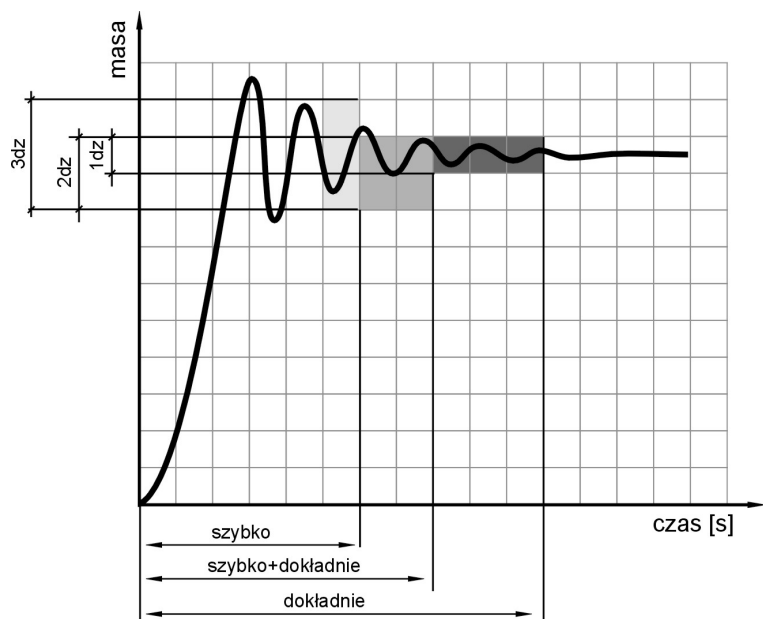
Jest to czas mierzony od momentu położenia ładunku na pomoście wagi do momentu wskazania przez wagę znaku stabilności. W obecnych konstrukcjach wag elektronicznych stosowane są dość zróżnicowane oznaczenia stabilności dla wyniku ważenia. Mogą to być oznaczenia w kształcie kółka, trójkąta lub też innego znaku, który nie może być interpretowany jako wynik ważenia. Rzeczywisty czas pomiaru jest jednak zależny od wielu czynników takich jak podmuchy, wibracje, dryfty wywołane temperaturą itp. Należy przy tym stwierdzić, że w większości wag laboratoryjnych użytkownik ma dość duże możliwości w zakresie optymalizacji czasu ważenia względem istniejących warunków pracy.

#### 1.5. Przystosowanie wagi do istniejących warunków pracy

Każda waga opuszczająca zakład producenta jest przygotowana do pracy w pewnych domyślnych warunkach. Generalnie przyjmuje się założenie, że warunki te będą zgodne z wymaganiami producenta w zakresie temperatury, wilgotności oraz ewentualnych zakłóceń. Jak pokazuje praktyka, takie założenie nie zawsze jest prawdziwe.

Dla większości wag elektronicznych przystosowanie wagi do warunków pracy polega na:

- wyborze innej skali dla procesów filtrowania sygnału /filtr silniejszy lub słabszy/
- wyborze innego kryterium dla określenia, kiedy wynik należy uznać za stabilny.

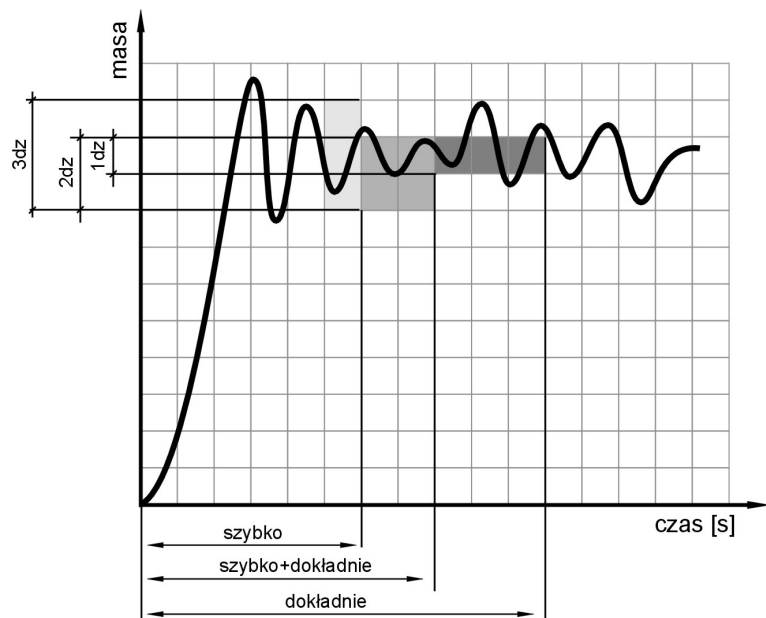


Rys. 2. Wykres stabilizacji wskazań wagi

Ze względów praktycznych stosowane jest nazewnictwo w postaci filtr szybki, średni, wolny, bardzo wolny dla określenia procesów filtrowania. Natomiast kryterium dla określenia stabilizacji wyniku jest przedstawiane jako: szybko, szybko+dokładnie i dokładnie. Można sformułować generalną zasadę:

**wraz ze zwiększaniem się zakłócenia należy zwiększać wielkość filtrów**

Konsekwencją takiego działania jest wydłużenie czasu pomiaru, ale czasami jest to jedyna możliwość dla osiągnięcia poprawnego wyniku pomiaru. Ponad wszelką wątpliwość najlepszym rozwiązaniem jest wyeliminowanie źródła generującego zakłócenie.



Rys. 3. Wykres stabilizacji wskazań wagi, gdy występuje zakłócenie

## 1.6. Pomost wagowy

Powinien być tak dobrany, żeby ważony ładunek nie wystawał poza jego obszar. Ważone ładunki, opakowania należy umieszczać zawsze na środku szalki. Dzięki temu unikniemy błędów, które mogą wynikać z braku centryczności wagi. Oceniając wielkość tego błędu można użyć obciążenia o wartości  $\frac{1}{3}$  Max i takie obciążenie stawiać na  $\frac{1}{2}$  powierzchni pomostu (zgodnie z normą PN-EN 45501 pkt. A.4.7. próby przy niecentrycznym obciążeniu).

## 1.7. Stosowanie naczyń wagowych

Podczas stosowania naczyń wagowych należy zwracać uwagę na poniższe zależności, które mogą zdecydować o poprawności wykonanej analizy:

- wielkość naczynia, (zawsze należy używać naczyń wagowych dostosowanych wielkością do próbki, która będzie w nim ważona)
- materiał naczynia, podczas stosowania naczyń z tworzyw sztucznych należy zwracać uwagę na zjawisko elektrostatyki. Może ono wystąpić przy niskich wilgotnościach rzędu 30-40%. Wyniki ważenia będą wówczas obarczone znacznym błędem lub wskazania wagi będą niestabilne.
- temperatura naczynia, powinna być taka sama jak temperatura próbki, która będzie w nim umieszczona. Niedotrzymanie tego warunku może skutkować powstawaniem dryftów powietrza – rezultat ważenia może nie być poprawny. Jest to szczególnie istotne dla pomiarów wykonywanych z dużą dokładnością 0,1mg i większą. Ta sama próbka poddana analizie w naczyniu zimnym a następnie ogrzanym będzie wykazywać różne masy. Jest to efektem różnych wyporności naczyń wynikających z prawa Archimedesesa.

## 1.8. Dodatkowe osłony szalki

Przeznaczone są do izolowania pomostu wagowego od podmuchów powietrza. Można wyróżnić:

- osłony nakładane na konstrukcje wagi,
- zabezpieczenie z 4 stron oraz tzw. szafki przeciwpodmuchowe.

Pierwsze rozwiązanie stosowane jest dla wag, które posiadają działkę elementarną 1mg. Drugie dla wag z działką elementarną co najmniej 0,1mg (wagi analityczne, mikrowagi). Podczas użytkowania wagi z szafka przeciwpodmuchową należy unikać wkładania dłoni do jej wnętrza. Powoduje to wzrost temperatury, co nie sprzyja uzyskiwaniu powtarzalnych pomiarów. Należy otwierać szafkę tylko wówczas, gdy jest to konieczne – stabilizacja temperaturowa wnętrza szafki. Po kilku godzinach ciągłej pracy temperatura wnętrza wagi analitycznej rośnie (1-2°C) w wyniku ciepła wypromieniowanego od osoby przy niej pracującej.

## Część 2. Miejsce pracy wagi

Uzyskiwanie powtarzalności w serii pomiarów jest uzależnione nie tylko od parametrów wagi, ale również od warunków w jakich ona pracuje. Jak pokazują badania i własne doświadczenia optymalizacja miejsca pracy jest pierwszym krokiem na drodze do otrzymywania rzetelnych i prawdziwych pomiarów.

## 2.1. Miejsce ustawienia wagi

Powinno być stabilne pod względem wibracji oraz wstrząsów. Jeżeli takie czynniki występują powinny być skutecznie eliminowane przez podłoże na którym stoi waga np. stół antywibracyjny. Stół oraz podłoże na którym on stoi nie powinno się ugiąć pod wpływem przemieszczających się osób jak i umieszczanych próbek. Niedopuszczalne jest występowanie elementów magnetycznych, które mogą zaburzać proces ważenia. Zjawisko elektrostatyki występujące w środowisku pracy wagi można skutecznie eliminować poprzez odpowiednie sterowanie warunkami środowiskowymi (głównie wilgotnością), poprzez stosowanie mat antystatycznych lub jonizatorów powietrza.

## 2.2. Kubatura pokoju wagowego

Przy wyborze miejsca instalacji wagi należy uwzględnić kubaturę pomieszczenia oraz ilość osób, które będą jednocześnie tam przebywać. Zbyt małe pomieszczenie będzie szybko nagrzewane przez osoby tam przebywające, co przekłada się na występowanie dynamicznego błędu temperaturowego. Z drugiej strony utrzymanie stabilnej temperatury w takim pomieszczeniu wymaga praktycznie ciągłej pracy klimatyzacji, która jest źródłem podmuchów.

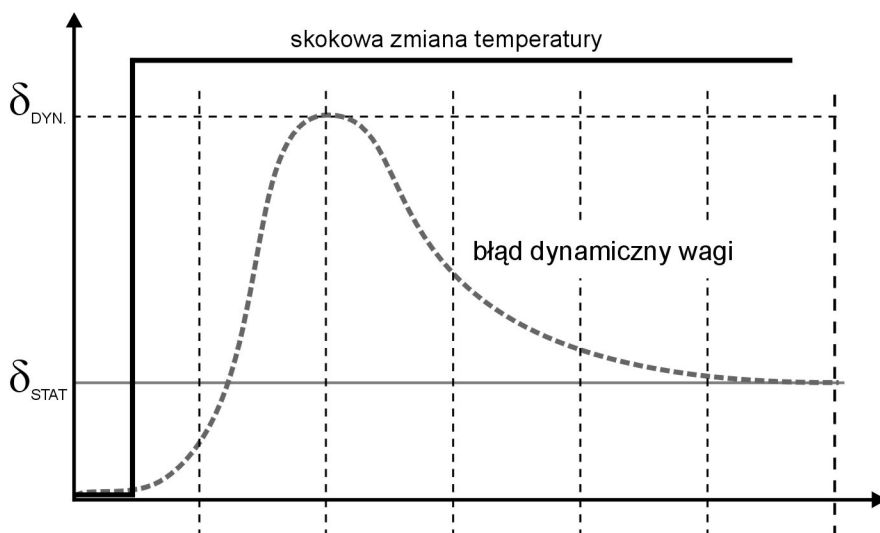
Nie bez znaczenia jest również aspekt ekonomiczny – ciągła praca urządzeń odpowiedzialnych za mikroklimat.

## 2.3. Temperatura w pokoju wagowym

Jest to jeden z ważniejszych czynników w procesie ważenia. Temperatura pokoju wagowego powinna być utrzymywana na stabilnym poziomie w zakresie podanym w instrukcji obsługi. Jest to szczególnie ważne dla wag, których dokładność jest ustalana wzorcem zewnętrznym – wagi z adiustacją zewnętrzną. Jeżeli warunki otoczenia ulegną zmianie, należy ponownie ustalić dokładność wagi.

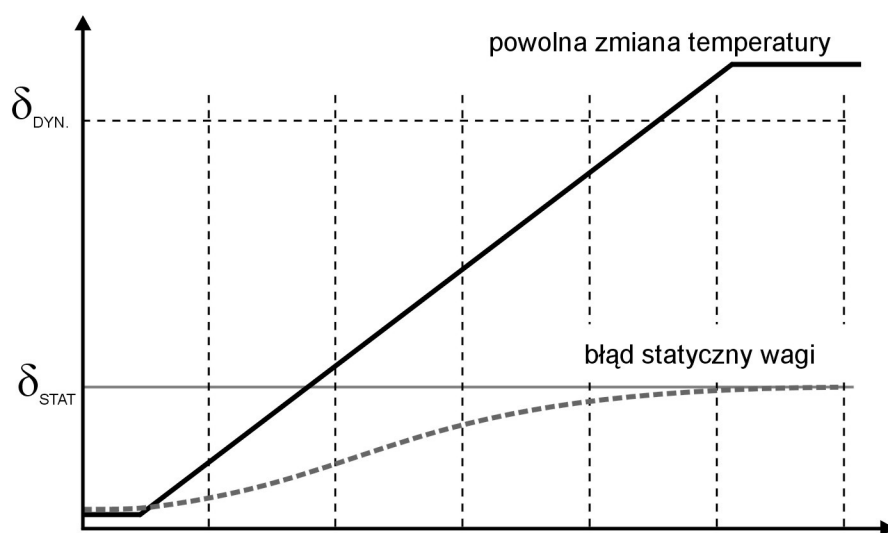
Dla wag wyposażonych w system automatycznej adiustacji proces odnawiania dokładności wagi przebiega samoczynnie z uwzględnieniem zmian temperatury oraz upływu czasu. Takie rozwiązanie jest powszechnie stosowane w wagach produkcji RADWAG. Mówiąc o stabilności temperatury należy podkreślić, że temperatura jest uznawana za stabilną wówczas, gdy jej zmiany są powolne tzn. nie większe niż  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{h}$ .

Efekt dynamicznej zmiany temperatury w pokoju wagowym jest temperaturowy dynamiczny błąd wagi. W praktyce nastąpi pogorszenie się parametrów wagi takich jak powtarzalność oraz liniowość.



**Rys. 4.** Błąd dynamiczny temperaturowy

Zjawisko dynamicznego błędu temperaturowego jest szczególnie groźne w przypadku wagi dla których dokładność jest ustalana wzorcem zewnętrznym. Takie wagi zazwyczaj nie są wyposażone u urządzenia sygnalizujące zmianę temperatury. W przypadku powolnych zmian temperatury, waga będzie się nagrzewała wraz z pokojem wagowym. Taki proces nie jest źródłem błędów ze względu na małą dynamikę oraz współczynniki kompensujące błędy statyczne. Proces wyznaczania tych współczynników jest realizowany w czasie produkcji wagi i dotyczy stanów statycznych.

**Rys. 5.** Błąd statyczny temperaturowy

## 2.4. Wilgotność w pokoju wagowym

Powinna się zawierać w granicach od 40% do 60%. Nie powinno się użytkować wagi poniżej 30% oraz powyżej 80% wilgotności względnej. Zbyt wysoka wilgotność to dyskomfort pracy oraz możliwość absorbowania wilgoci przez analizowane próbki. Zbyt niskie wilgotności sprzyjają powstawaniu ładunków elektrostatycznych, które mają decydujący wpływ na dokładność ważenia oraz stabilność wagi. Mówi się wówczas o elektryczności statycznej, która, jest definiowana jako zespół zjawisk towarzyszących pojawieniu się niezrównoważonego ładunku elektrycznego na materiałach o małej przewodności elektrycznej (tworzywa sztuczne, szkło).

Ładunki te wytwarzają wokół siebie pole elektrostatyczne o natężeniu tym większym, im większa jest wartość ładunku. Pole to powoduje powstanie siły Coulomba co w praktyce powoduje przyciąganie lub odpychanie szalki wagi a więc przekłamanie wyniku ważenia. Źródłem ich powstania może być przejście nie skompensowanego ładunku z powietrza (jony dodatnie lub ujemne), potarcie dwóch nie przewodzących materiałów o siebie, lub też dotknięcie ręką. Ponieważ niemożliwe jest usunięcie przyczyny, stosuje się działania eliminujące lub kompensujące niepożądane ładunki elektrostatyczne.

## 2.5. Oświetlenie

Oświetlenie powinno zapewniać poprawność odczytu pomimo powszechnie stosowanych układów podświetlających w konstrukcjach wyświetlaczy. Należy się wystrzegać umieszczania wagi

przy oknach (pomimo dobrego oświetlenia) oraz tuż przy źródłach światła ze względu na wpływ temperatury.

## 2.6. 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 oraz miejsc generujących podmuchy takich jak klimatyzacja, wentylatory, ciągi komunikacyjne.

## 2.7. Kompatybilność elektromagnetyczna EMC

Pojęcie kompatybilności elektromagnetycznej odnosi się do urządzeń, które są użytkowane w miejscu pracy. Urządzenie jest kompatybilne wówczas, gdy:

- emituje zaburzenia elektromagnetyczne w stopniu nie zakłócającym pracy innych urządzeń oraz
- nie jest zakłócanie zaburzeniami emitowanymi przez inne urządzenia.

W świetle powyższego można mówić również o środowisku kontrolowanym pod względem elektromagnetycznym. Praktycznie użytkownik nie ma wpływu na kompatybilność stosowanych urządzeń, ponieważ opiera się na deklaracjach producenta w tym zakresie.

W przypadku wag legalizowanych deklarowanie zgodności zakresie EMC tylko i wyłącznie zgodnie z normą PN-EN 45501 jest niewystarczające. Norma ta obejmuje tylko badanie odporności wag, nie obejmuje badania emisji. W związku z tym należy wykonywać dodatkowe badania potwierdzające w PEŁNI, że waga jest kompatybilna np. zgodnie z normą PN-EN 61326-1.

## Część 3. Czynniki fizyczne podczas procesów ważenia

Czynniki fizyczne oddziałują zarówno na wagę jak i na obiekt, który jest ważony. Oceniając całościowo proces ważenia należy rozróżniać i potrafić zdiagnozować, który z elementów ma decydujące znaczenie dla poprawności analizy. Czy należy skoncentrować się na powiązaniu waga – czynnik zewnętrzny, czy też próbka – czynnik zewnętrzny?

### 3.1. Temperatura w czasie analizy

Przed rozpoczęciem analizy w czasie jej wykonywania oraz po jej zakończeniu temperatura powinna być stabilna. Czasami pomimo stabilnej temperatury waga wykazuje dryft wskazania. Może on wynikać z braku stabilności termicznej wagi, która została załączona do sieci tuż przed pomiarami. Oceniając wpływ temperatury na próbkę czy też naczynie wagowe należy zaznaczyć, że znacząco różna temperatura próbki, naczynia wagowego względem temperatury otoczenia przyczynia się do powstawania dryftów powietrza. Jak powszechnie wiadomo jest to czynnik zakłócający. W efekcie otrzymujemy wynik mniejszy lub większy zależnie od kierunku dryftu. Z powyższych stwierdzeń wynikają praktyczne aspekty dla procesów ważenia:

- nie należy ważyć próbek bezpośrednio po wyjęciu z suszarki
- próbki należy aklimatyzować przed wykonaniem analizy
- nie należy wkładać rąk do wnętrza komory ważenia (zmiana temperatury komory ważenia)
- próbki należy ujmować za pomocą pincety lub innych uchwytów (zmiana temperatury próbki)

### 3.2. Struktura próbki, higroskopijność

Na wynik ważenia, jaki osiągamy w czasie analizy ma wpływ szereg czynników związanych z wagą oraz ze środowiskiem pracy. Należy jednakże uwzględnić 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 szybkach 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.

### 3.3. Elektrostatyka w procesie ważenia

Widocznym efektem występowania elektrostatyki jest powolny dryft wyniku ważenia, znaczne rozrzuty występujące w serii ważeń oraz brak powrotu do wskazania zerowego po zdjęciu obciążenia. Głównymi powodami występowania tego zjawiska są:

- niska wilgotność w pomieszczeniu (poniżej 30%)
- niewłaściwe podłoże w pokoju wagowym np. sztuczne wykładziny,
- nieodpowiedni ubiór operatora np. uniformy z tworzyw sztucznych

Najskuteczniejszą metodą zapobiegającą wpływowi elektrostatyki jest zapewnienie odpowiedniej wilgotności powietrza. Zaleca się utrzymywanie wilgotności względnej w pomieszczeniu w granicach od 40 do 60%. Są jednak przypadki, kiedy zapewnienie takiej wilgotności jest niemożliwe a nawet niewskazane. W takim przypadku rozwiązaniem jest zastosowanie jonizatora.

Urządzenie to generuje jony tzw. aerojony, których ładunek elektryczny jest przeciwnego znaku względem ładunku, który chcemy usunąć. Pozwala to zubożyć ładunek elektryczny na nieprzewodzących częściach wagi. Takie typowe urządzenie składa się z dwóch modułów. Moduł generujący wysokie napięcie oraz moduł wykonawczy – generujący jony. Element wykonawczy ustawia się tuż przy komorze ważenia, w miejscu wkładania elementów ważonych do wagi. Działanie jonizatora polega na kompensacji ładunków znajdujących się na ręku operatora oraz wewnątrz komory ważenia podczas otwierania szafki. W warunkach równowagi tempo jonizacji jest równe tempu rekombinacji, co powoduje utrzymywanie się stałego stopnia jonizacji danego ośrodka. Dodatkowo stosuje się również maty antystatyczne, które można układać na podłoże lub stanowiskowo. Zastosowanie mają również samoprzylepne folie antystatyczne oraz odpowiednie uniformy dla użytkowników.

### 3.4. 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 magnezem. 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.

### 3.5. Gęstość powietrza atmosferycznego a dokładność wskazań wag

Podczas dokładnych pomiarów należy uwzględnić gęstość powietrza. Jak dowiedziono doświadczalnie określanie masy tego samego ciężaru w próżni oraz w powietrzu daje różne wyniki. Dla umieszczonego na wadze dźwigniowej wzorca 100g wykonanego ze stali oraz cieczy, która równoważy ten ciężar otrzymujemy położenie równowagi. Jeżeli oba te objekty umieścimy w próżni, to okaże się, masa wody jest większa od masy wzorca.



Rys. 6. Gęstość powietrza

Jest to potwierdzeniem prawdziwości prawa Archimedesesa, które brzmi:

**„Na ciało zanurzone w cieczy lub gazie działa pionowa, skierowana ku górze siła wyporu. Wartość siły jest równa ciężarowi wypartego płynu”**

W związku z powyższym dla bardzo dokładnych analiz należy kontrolować gęstość powietrza, która jest zależna od wilgotności, temperatury oraz ciśnienia. Przyjmuje się, że na poziomie morza w temperaturze 20 °C powietrze suche ma gęstość około 1,2 kg/m<sup>3</sup>

#### Gęstość powietrza a wilgotność

Wilgotne powietrze ma mniejszą gęstość, niż suche. Tłumaczy to prawo natury włoskiego fizyka Amadeo Avogadro. Prawo to mówi, że przy tej samej temperaturze i ciśnieniu w tej samej objętości (np. 1m<sup>3</sup>), zawsze jest ta sama liczba cząsteczek gazowych. Jeżeli we wspomnianym m<sup>3</sup> będą wymieniane cząsteczki gazu cięższego na lżejsze, to gęstość w tej objętości zmaleje. Wilgotność ma stosunkowo mały wpływ na gęstość powietrza w porównaniu z wpływem temperatury i ciśnienia.

#### Gęstość powietrza a temperatura

Cząsteczki azotu, tlenu i innych gazów (składniki powietrza) poruszając się zderzają się ze sobą i z otoczeniem. Im wyższa jest temperatura, tym szybciej poruszają się cząsteczki. Zatem kiedy powietrze jest podgrzewane, molekuly przyspieszają, a to oznacza, że ich zderzenia są coraz

silniejsze. Jeśli ogrzane powietrze jest otoczone tylko powietrzem (o innej temperaturze) będzie ono odpychało powietrze otaczające je. Podobny proces zachodzi w atmosferze - gęstość powietrza zmniejsza się kiedy jego temperatura rośnie (jest ono ogrzewane).

### Gęstość powietrza a ciśnienie

Ciśnienie ma odwrotny wpływ na gęstość powietrza niż temperatura. Wraz ze wzrostem ciśnienia wzrasta gęstość. Układy ciśnienia mają także wpływ na gęstość powietrza, ale nie tak znaczący jak wysokość. Można zauważyć, że gęstość powietrza jest najniższa na dużej wysokości w upalny dzień, kiedy ciśnienie atmosferyczne jest niskie, zaś najwyższa na małej wysokości, przy wysokim ciśnieniu i niskiej temperaturze (słoneczny, ale mroźny dzień).

Wielkość błędów wynikających ze zmian gęstości powietrza jest silnie zależna od gęstości ważonej próbki. Dla próbek o małych gęstościach rzędu 500 – 4000 kg/m<sup>3</sup> błąd wynikający ze zmian gęstości powietrza jest znaczny. Jego wielkość jest zależna również od masy próbki.

Wyliczenie gęstości powietrza:

$$\rho_a = \frac{0,348444 p - h (0,00252 t - 0,020582)}{273,15 + t} \quad (1)$$

gdzie:  $\rho_a$  – gęstość powietrza [kg/m<sup>3</sup>]

$p$  – ciśnienie atmosferyczne [hPa]

$h$  – wilgotność powietrza [%]

$t$  – temperatura powietrza [°C]

Wyliczenie poprawnej masy [**m**] skorygowanej o wypór powietrza

$$m = \frac{1 - \frac{\rho_a}{\rho_c}}{1 - \frac{\rho_a}{\rho}} \cdot W \quad (2)$$

gdzie:  $m$  – masa próbki

$\rho_a$  – gęstość powietrza [kg/m<sup>3</sup>]

$\rho_c$  – gęstość wzorca jakim była ustalana dokładność wagi [8000kg/m<sup>3</sup>]

$\rho$  – gęstość próbki, która jest ważona [kg/m<sup>3</sup>]

$W$  – wynik ważenia

Przykład:

Ciśnienie powietrza 996hPa, wilgotność 45%, temperatura 25°C, próbka typu korek o gęstości 240kg/m<sup>3</sup> o masie 5g

$$\rho_a = \frac{0,348444 \cdot 996 - 45 (0,00252 \cdot 25 - 0,020582)}{273,15 + 25} = 1,1576 \text{kg/m}^3 \quad (3)$$

$$m = \frac{1 - \frac{1,1576 \text{kg/m}^3}{8000 \text{kg/m}^3}}{1 - \frac{1,1576 \text{kg/m}^3}{240 \text{kg/m}^3}} \cdot 5 \text{g} = 5,023506 \text{g} \quad (4)$$

W rzeczywistości wszelkie pomiary, które są codziennie wykonywane przez setki laborantów raczej nie uwzględniają powyższych zależności. Dla określenia poprawnej masy analizowanej próbki należy znać jej gęstość oraz gęstość powietrza a następnie wyliczyć poprawkę. Określenie gęstości próbki z odpowiednią dokładnością jest tu pierwszym podstawowym problemem. Z tego też powodu określenie rzeczywistych mas ma zastosowanie w pracach badawczych. Wsparciem może być funkcja korekcji wyporu powietrza dostępna w niektórych modelach wag.

Dzięki tej funkcji można wyliczyć gęstość powietrza. Procedura jest dość prosta: należy zważyć wzorzec stalowy o masie 100g a następnie wzorzec aluminiowy o masie 100g. Ponieważ, gęstość wzorca stalowego wynosi 8000kg/m<sup>3</sup> a wzorca aluminiowego 2400kg/m<sup>3</sup> siła wyporu powietrza jest różna dla każdego z nich. Pozwala to wyznaczyć gęstość powietrza, która jest potrzebna dla wyznaczenia rzeczywistej masy próbki.

### 3.6. Przyspieszenie ziemskie – wpływ na procesy ważenia

Obok niezaprzeczalnych zalet współczesnych wag elektronicznych takich jak wygoda użytkowania, szybkość ważenia, ergonomiczność, jest też istotny czynnik negatywny, który jest niedoceniany a wręcz czasami pomijany. Tym czynnikiem jest przyspieszenie ziemskie, które może powodować zmianę dokładności wag elektronicznych. Oczywiście problem ten nie dotyczy wszystkich wag i jest związany zarówno z konstrukcją wagi jak i z jej rozdzielczością. Szczegółowa analiza problemu została omówiona w publikacji WELMEC 2. – Gravity zones 3.3. co podkreśla znaczenie tego problemu. Jak pokazuje praktyka nie wszyscy użytkownicy oraz producenci wag zdają sobie sprawę z błędów, jakie mogą wystąpić. Wartość przyspieszenia ziemskiego jest zależna od zmian szerokości geograficznej oraz wysokości nad poziomem morza, co dodatkowo komplikuje w pewnym stopniu to zagadnienie zarówno dla użytkowników jak i producentów wag.

Wyskalowanie wag elektronicznych w jednostkach masy wymaga uwzględnienia wartości przyspieszenia ziemskiego „g” występującego w miejscu adiustacji. Natomiast przemieszczenie wagi z miejsca adiustacji do miejsca użytkowania wymaga uwzględnienia zmian dokładności wagi na skutek zmian wartości przyspieszenia ziemskiego.

Taką korektę można realizować na różne sposoby zależnie od możliwości funkcjonalnych wag. Zaniechanie takiej procedury wiąże z występowaniem błędów w ważeniu. Żeby uświadomić sobie skalę

problemu należy wykonać praktyczne obliczenia zmian wielkości przyspieszenia ziemskiego biorąc pod uwagę wpływ szerokości geograficznej oraz maksymalnej wysokości nad poziom morza a następnie odnieść je do błędów, jakie powstaną w wadze. Dokładną procedurę postępowania w tym zakresie zawiera Dyrektywa 90/384/EEC.

Wzór dla wyliczania wartości przyspieszenia ziemskiego z uwzględnieniem szer. geograf. i wysokości n.p.m:

$$g = 9,780318 \{1 + 5,3024 \cdot 10^{-3} \sin^2 \varphi - 5,8 \cdot 10^{-6} \sin^2(2\varphi)\} - 3,085 \cdot 10^{-6} \cdot a \text{ [m s}^{-2}\text{]}$$

(5)

gdzie:

- g - wartość przyspieszenia ziemskiego
- $\varphi$  - szerokość geograficzna [°]
- a - położenie nad poziomem morza [m]

Zgodnie z Dyrektywą 90/384/EEC błędy, jakie mogą być efektem zmian szerokości geograficznej nie mogą być większe niż 1/3 Błędów Granicznych Dopuszczalnych, co obrazuje poniższa zależność.

$n(\Delta g_{\varphi} + \Delta g_a)$	$\leq$	BGD
$g_R$		3e

(6)

gdzie:

- n - ilość działek legalizacyjnych wagi
- $\Delta g_{\varphi}$  - odchylenie wynikające ze zmian szerokości geograficznej
- $\Delta g_a$  - odchylenie wynikające ze zmian wysokości n.p.m.
- $g_R$  - wartość nominalna przyspieszenia ziemskiego dla wybranej strefy
- BGD - błąd graniczny dopuszczalny

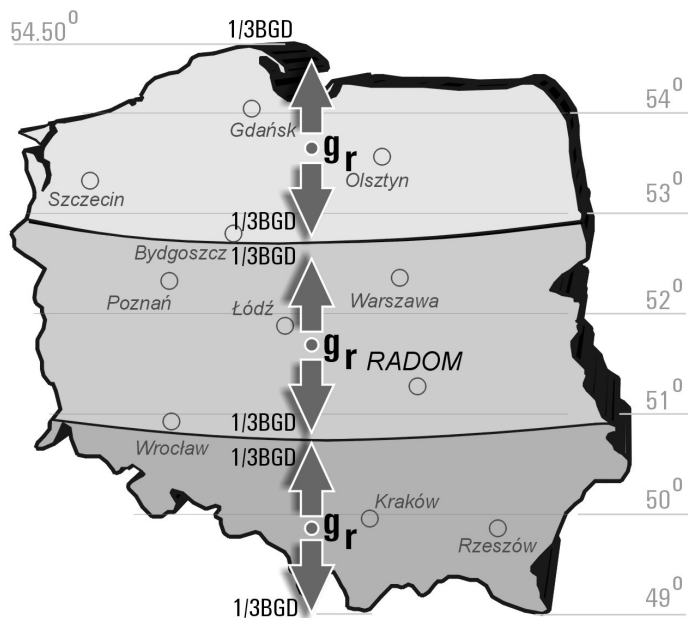
Uwzględniając powyższy warunek dowolny obszar można podzielić na strefy grawitacyjne w taki sposób, żeby:

**różnice przyspieszenia ziemskiego występujące pomiędzy dowolnymi miejscami użytkowania przyrządu u obrębie danej strefy a wartością nominalną przyspieszenia ziemskiego [g.] dla danej strefy nie powodowały wystąpienia błędu większego niż 1/3BGD.**

Ilość stref grawitacyjnych jest oczywiście zależna od rozdzielczości wagi – im dokładniejsza waga tym więcej stref jest wymaganych.

Dla wag klasy dokładności III wystarczający jest podział Polski na 3 strefy grawitacyjne. Dla wag klasy dokładności II należałoby wprowadzić znacznie więcej stref, ale w zasadzie jest to pozbawione sensu, zwłaszcza, że w obrębie strefy należy rozpatrywać zmianę nie tylko szerokości geograficznej, lecz również wysokości n.p.m.

Poza tym niedokładność wskazania miejsca użytkowania pod względem szerokości geograficznej i wysokości n.p.m. może powodować wyliczenie błędnego współczynnika korygującego. W efekcie klient otrzyma wagę obciążoną błędem wskazań. Należy przy tym zaznaczyć, że BGD dla wag klasy II nie jest zbyt duży, więc o pomyłkę nietrudno. Z tego też powodu jest to rozwiązanie niestosowane.



**Rys. 7.** Podział Polski na strefy grawitacyjne

Wielkości błędów jakie mogą być efektem zmian wartości „g” są uzależnione od rozdzielczości wag, czyli ilości działek legalizacyjnych (n). Nie bez znaczenia jest również wielkość przemieszczenia uwzględniając:

- zmianę szerokości
- zmianę wysokości nad poziom morza

Dla potrzeb obliczeń przyjęto założenie, że waga była adiustowana w Krakowie a następnie przemieszczona do Gdańska, gdzie po instalacji nie wykonano adiustacji.

- 1. Położenie Krakowa: 50° szerokości geograficznej, 250m.n.p.m
- 2. Położenie Gdańska 54° szerokości geograficznej, 10m.n.p.m

Parametry techniczne wagi:

- Obciążenie maksymalne 220g
- Działka elementarna  $d=0,1\text{mg}$
- Działka legalizacyjna  $e=1$

Max	d	e	Błąd Gr. Dopuszcz. PN-EN 45501	Dopuszczalny błąd od zmian „g”	Błąd spowodowany zmianą „g”		Suma błędów
					Szer. geogr.	Wys. n.p.m.	
			[MPe]	[MPe] / 3	[E]	[E]	[E]
220 g	0,1mg	1mg	1,5mg	0,5mg	+79 mg	+16 mg	95mg

Jak widać błędy wagi znacznie przekraczają wartości dopuszczalne. Stąd wynika praktyczny wniosek, że adiustacja po przemieszczeniu wagi jest koniecznością. Podobne zależności dotyczą również innych wag klasy dokładności II oraz III.

### Korekta błędów wynikających z przemieszczenia wagi

Jednym ze skutecznych sposobów eliminacji tych błędów jest adiustacja wagi w miejscu jej ustawienia. Dla wag klasy dokładności I oraz większości wag klasy dokładności II, problem uodpornienia wagi na wpływ zmiany „g” rozwiązuje się poprzez wprowadzenie automatycznej adiustacji wewnętrznej, odważnikiem zabudowanym wewnątrz wagi. Dodatkowo system ten eliminuje błędy temperaturowe, dzięki ciągłemu pomiarowi temperatury pracy wagi i wykrywaniu istotnych dla jej pracy zmian tzw. adiustacja temperaturowa.

Jednakże istnieją na rynku wagi klasy dokładności II, dla których realizuje się tzw. **dwuetapowe deklarowanie zgodności**. Procedura taka polega na wykonaniu adiustacji wzorcem zewnętrznym w miejscu instalacji wagi eliminując tym samym błąd wynikający ze zmian wartości przyspieszenia ziemskiego.

Taką procedurę można realizować również dla wag klasy dokładności III, jeżeli uznana ona będzie za zasadną. Innym akceptowanym sposobem korekty błędów pochodzących od zmian „g” jest wprowadzenie w momencie produkcji przez producenta odpowiedniej poprawki uwzględniającej różnice między miejscem produkcji a rzeczywistym miejscem pracy wagi. Z punktu widzenia ekonomii jest to słuszne rozwiązanie, ale wymaga precyzyjnego określenia miejsca pracy wagi względem miejsca pierwszej adiustacji i może być stosowane praktycznie tylko w wagach o rozdzielczości mniejszej niż 5000e.

### Literatura

1. Zagadnienia metrologiczne wag nieautomatycznych – norma PN-EN 45501
2. WELMEC 2. – Gravity zones 3.3
3. Wyposażenie elektryczne do pomiarów, sterowania i użytku w laboratoriach. Wymagania dotyczące kompatybilności elektromagnetycznej (EMC) – PN-EN 61326



Sława Pszeniczka – Raatz  
Okręgowy Urząd Miar w Poznaniu  
Pełnomocnik Dyrektora ds. Jakości

## Nadzór nad wyposażeniem i zapewnienie warunków środowiskowych – w praktyce laboratoriów wzorcujących terenowej administracji miar

*W referacie przedstawiono ogólne zasady nadzorowania wyposażenia pomiarowego oraz zapewnienia warunków środowiskowych w laboratoriach wzorcujących. Odniesiono się również do aspektów normatywnych wobec wyposażenia pomiarowego w akredytowanych laboratoriach wzorcujących. Przedstawiono praktyczne rozwiązania w zakresie postępowania z wyposażeniem pomiarowym i zapewnienia warunków środowiskowych na przykładzie laboratoriów wzorcujących terenowej administracji miar.*

### 1. Wprowadzenie

Wyposażenie - w laboratoriach wzorcujących - służące do wzorcowania przyrządów pomiarowych powierzonych przez klientów odgrywa istotną rolę w zapewnieniu spójności wyników pomiarów z państwowymi wzorcami jednostek miar. Aby zapewnić miarodajne wyniki pomiarów, niezbędne jest stosowanie wyposażenia o odpowiednich właściwościach metrologicznych i dokładności. Prawidłowa realizacja wzorcowań musi odbywać się w określonych warunkach środowiskowych determinowanych przez przyjęte do stosowania metody pomiarowe.

Podstawą zapewnienia spójności pomiarowej jest wzorcowanie wyposażenia przez kompetentne organizacje; tj. krajową instytucję metrologiczną (w Polsce Główny Urząd Miar) albo przez akredytowane laboratoria wzorcujące.

Laboratoria wzorcujące terenowej administracji miar wykonują wzorcowanie w stałej siedzibie lub poza nią, przy użyciu odpowiednich wzorców i przyrządów pomiarowych (zapewniających wymaganą dokładność) oraz w określonych warunkach środowiskowych.

### 2. Aspekty normatywne dotyczące nadzorowania wyposażenia pomiarowego i warunków środowiskowych w laboratorium

#### 2.1 Wymagania, terminy i definicje

Wymagania techniczne a w szczególności pkt 5.5 normy PN-EN ISO/IEC 17025 [1] i dodatkowo wymagania dotyczące zapewnienia jakości wyposażenia pomiarowego zawarte w normie PN-ISO 10012-1 [2] stanowią podstawę dla ustalania zasad nadzoru nad wyposażeniem w laboratorium.

Ponadto Polskie Centrum Akredytacji, jako krajowa jednostka akredytująca, określa w dokumentach DA-06 [3] i DA-05 [4] własne polityki dotyczące zapewnienia spójności pomiarowej i wykorzystywania badań bieglności / porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru PCA.

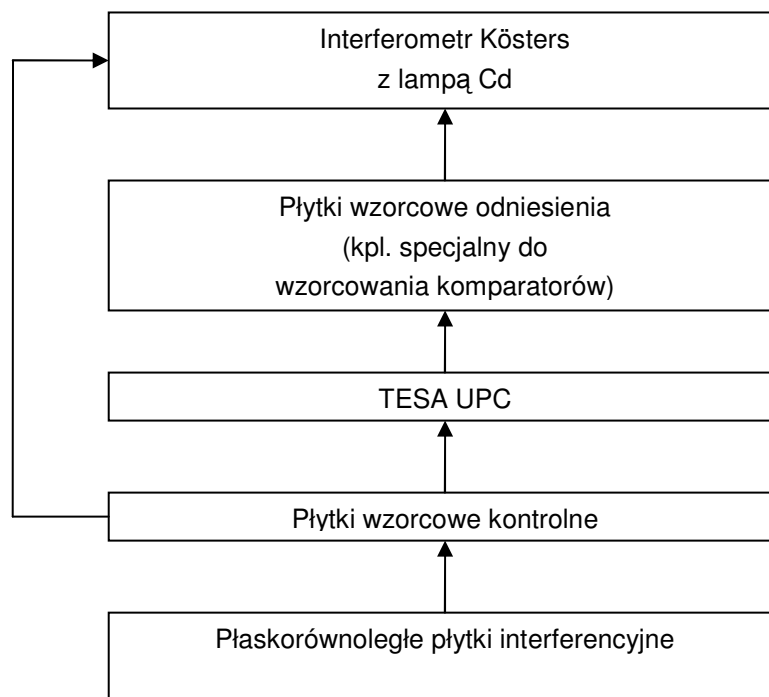
Definicje terminów metrologicznych podaje Międzynarodowy Słownik Podstawowych i Ogólnych Terminów Metrologii [5]. Można także korzystać z definicji zawartych w normie PN-ISO 10012-1 [2]. Ustawa Prawo o miarach [6], rozporządzenia ministra właściwego do spraw gospodarki oraz obwieszczenia Prezesa Głównego Urzędu Miar regulują również zagadnienia i określenia z zakresu metrologii np.: hierarchiczny układ sprawdzań.

Zasady hierarchicznego układu sprawdzań wzorca jednostki miary masy przedstawiono poniżej:

Prototyp 1 kg	GŁÓWNY URZĄD MIAR
Wzorce (kopie 1 kg)	
Wzorce odniesienia klasa dokładności E1 (od 1 mg do 50 kg)	
Wzorce masy klasy dokładności E2	OKRĘGOWE I OBWODOWE URZĘDY MIAR AKREDYTOWANE LABORATORIA WZORCUJĄCE
Wzorce masy klasy dokładności F1	
Wzorce masy klas dokładności F2 i M1	
Odważniki użytkowe klas dokładności E2, F1, F2, M1, M2	PRZEMYSŁ, HANDEL

**Rys. 1.** Hierarchiczny układ sprawdzań wzorca jednostki miary masy

Przykładowo, hierarchiczny układ sprawdzań płaskorównoległych płytek interferencyjnych w jednym z laboratoriów wzorcujących przedstawiono poniżej:



**Rys. 2.** Hierarchiczny układ sprawdzeń - płaskorównoległe płytki interferencyjne

*Dane źródłowe: OUM w Krakowie, Zespół Laboratoriów Wzorcujących (AP 082)*

Normy dotyczące danego przyrządu pomiarowego stanowią podstawę do orzekania o jego zgodności z wymaganiami metrologicznymi. Reguły orzekania zgodności zawarte są w normie PN-EN ISO 14253-1 [7]. Natomiast wytyczne dotyczące oceny i przedstawiania zgodności ze specyfikacją zawarte są w dokumencie ILAC G8 [8].

## 2.2 Zalecenia i wytyczne dotyczące wyposażenia i wzorcowania

Laboratoria korzystają z zaleceń i wytycznych organizacji europejskich i międzynarodowych.

Przykładowo, zalecenia dotyczące wzorców masy zawarte są w dokumencie OIML R 111 -1 [9], mierników cyfrowych w przewodniku EA-10/15 [10].

Wytyczne odnośnie określania odstępów czasu pomiędzy wzorcowaniami wyposażenia pomiarowego wykorzystywanego w laboratoriach badawczych zawarte są w dokumencie ILAC-G24/OIML D 10 [11].

### **3. Nadzór wyposażenia i zapewnienie warunków środowiskowych – praktyczne aspekty**

#### **3.1 Akredytowane laboratoria wzorcujące terenowej administracji miar**

Laboratoria wzorcujące terenowej administracji miar wdrożyły i utrzymują system zarządzania zgodny z wymaganiami normy PN-EN ISO/IEC 17025 [1]. Polskie Centrum Akredytacji udzieliło akredytacji 19 stycznia 2006 r. dla dziewięciu zespołów laboratoriów wzorcujących.

Całe wyposażenie stosowane do wzorcowań (w tym wyposażenie do pomiarów warunków środowiskowych) w laboratoriach wzorcujących terenowej administracji miar jest wzorcowane w Głównym Urzędzie Miar (GUM, lub/i w innym NMI) albo w akredytowanych laboratoriach wzorcujących (krajowych i zagranicznych) o odpowiedniej najlepszej możliwości pomiarowej.

Laboratoria wzorcujące terenowej administracji miar wykazują powiązanie swojego wyposażenia z jednostkami Międzynarodowego Układu Jednostek Miar (SI) za pośrednictwem nieprzerwanego łańcucha porównań.

#### **3.2 Nadzór nad wyposażeniem**

Procedury nadzorowania wyposażenia w laboratoriach wzorcujących terenowej administracji miar nie są jednolite, jednakże spełniają wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025 [1]. Wyposażenie jest kwalifikowane i oznaczone etykietami zawierającymi informacje o statusie wzorcowania. Wzorcowanie wyposażenia odbywa się w ustalonych odstępach czasu przez kompetentne organizacje a otrzymane wyniki wzorcowania są analizowane pod kątem stabilności właściwości metrologicznych.

Laboratoria przeprowadzają sprawdzenia okresowe wyposażenia zgodnie z ustalonymi harmonogramami. Ponadto wyposażenie pomiarowe jest właściwie przechowywane i zabezpieczane (również w trakcie transportu) oraz używane przez upoważniony personel, zgodnie z jego przeznaczeniem.

Przyjęte zasady nadzorowania wyposażenia i prowadzone zapisy w tym zakresie w zespołach laboratoriów wzorcujących terenowej administracji miar zostały zaakceptowane przez auditorów i ekspertów technicznych Polskiego Centrum Akredytacji.

Ogólne zasady nadzoru nad wyposażeniem w jednym z zespołów laboratoriów wzorcujących przedstawiono poniżej:

W Zespole Laboratoriów Wzorcujących (ZLW) została opracowana procedura ogólna „Nadzór nad wyposażeniem pomiarowym”, w której ustalone są zasady postępowania z wyposażeniem pomiarowym ZLW oraz określony system jego nadzorowania, zapewniający prawidłowe przeprowadzanie wzorcowań.

ZLW posiada wyposażenie pomiarowe zapewniające wykonywanie wzorcowań na poziomie zgodnym z oczekiwaniami klienta.

Całość posiadanego wyposażenia pomiarowego kwalifikowana jest przez kierownika laboratorium do jednej z następujących kategorii:

- wzorce odniesienia (oznaczone identyfikatorem W),
- wzorce robocze (oznaczone identyfikatorem PP),
- urządzenia pomocnicze (oznaczone identyfikatorem UP),

- wyposażenie rezerwowe (oznaczone identyfikatorem R).

Całość wyposażenia pomiarowego znakowana jest identyfikatorem składającym się z numeru identyfikacyjnego i statusu wyposażenia.

Identyfikatory nanoszone są na wyposażenie pomiarowe w formie etykiet samoprzylepnych lub przywieszek.

W zależności od kategorii wyposażenia pomiarowego, identyfikatory wyróżnione są następującymi kolorami:

- zielonym dla wzorców odniesienia (W),
- białym dla wzorców roboczych (PP),
- niebieskim dla urządzeń pomocniczych (UP),
- żółtym dla wyposażenia rezerwowego (R).

Wszystkie informacje dotyczące wyposażenia pomiarowego zawarte są w komputerowej bazie danych „Nadzór nad wyposażeniem pomiarowym”.

Wyposażenie pomiarowe ZLW wzorcowane jest zgodnie z harmonogramem wzorcowania wyposażenia pomiarowego w ZLW. Informacje o czasookresach wzorcowania zamieszczone są również w komputerowej bazie danych „Nadzór nad wyposażeniem pomiarowym”. Wzorce odniesienia i wzorce robocze znajdujące się w laboratoriach ZLW podlegają stałemu systemowi nadzoru metrologicznego obejmującego oprócz wzorcowań następujące formy kontroli:

- oględziny zewnętrzne,
- sprawdzenie okresowe.

Zgłoszenia klienta realizowane są przy wykorzystaniu wyposażenia posiadającego aktualne świadectwa wzorcowania.

W laboratoriach – stosownie do posiadanego wyposażenia pomiarowego – organizowane są stanowiska pomiarowe do wykonywania ściśle określonych wzorcowań. Wykazy utworzonych stanowisk pomiarowych znajdują się w komputerowej bazie danych „Nadzór nad wyposażeniem pomiarowym”.

Dla każdego stanowiska pomiarowego przechowywane są – w odpowiednio oznaczonym segregatorze – następujące dokumenty:

- instrukcje wzorcowania, szacowania niepewności pomiaru, postępowania oraz obsługi związane ze stanowiskiem pomiarowym,
- wzory zapisek (protokołów pomiarów) związanych z wzorcowaniami realizowanymi na stanowisku pomiarowym,
- informacja o miejscu przechowywania kart uprawnień i odpowiedzialności pracowników odpowiedzialnych za stanowisko oraz uprawnionych do korzystania z niego.

*Dane źródłowe: OUM w Bydgoszczy, Zespół Laboratoriów Wzorcujących (AP 088)*

### 3.3 Warunki środowiskowe

Ogólne zasady zapewnienia warunków środowiskowych w jednym z zespołów laboratoriów wzorcujących przedstawiono poniżej:

Zespół Laboratoriów Wzorcujących zapewnia prawidłową realizację wzorcowań w odpowiednich warunkach środowiskowych. Warunki środowiskowe są monitorowane, nadzorowane i rejestrowane. W przypadku niespełnienia warunków środowiskowych wykonywanie wzorcowań zostaje wstrzymane.

Dostęp do pomieszczeń, w których wykonuje się pomiary jest ograniczony wyłącznie do osób uprawnionych. Obecność klienta w trakcie wykonywania pomiarów – jeżeli jest to niezbędne – odbywa się wyłącznie pod nadzorem personelu laboratorium.

W trakcie wykonywania wzorcowania w stałej siedzibie laboratorium lub poza siedzibą u użytkownika przyrządu pomiarowego, odnotowuje się warunki środowiskowe. Podczas wykonywania wzorcowania przyrządów pomiarowych u klienta zapewniono odpowiednie wyposażenie przenośne niezbędne do monitorowania warunków otoczenia.

W każdej instrukcji wzorcowania określony jest przedział wartości temperatury i wilgotności, przy których należy wykonywać wzorcowanie. Do wzorcowania można przystąpić tylko wtedy, kiedy wartość parametrów otoczenia jest zawarta w określonych przedziałach z uwzględnieniem niepewności pomiaru. Niepewność pomiaru temperatury i wilgotności przyjmuje się równą niepewności pomiaru podanej w świadectwie wzorcowania termometru i higrometru.

W przypadku stwierdzenia przekroczenia określonego przedziału warunków odniesienia w trakcie wzorcowania należy odstąpić od wzorcowania i powtórzyć pomiary w właściwych warunkach środowiskowych.

*Dane źródłowe: OUM w Szczecinie, Zespół Laboratoriów Wzorcujących (AP 089)*

Sposób rejestracji warunków środowiskowych jest uzależniony od możliwości technicznych stosowanego wyposażenia, jak również od indywidualnych ustaleń zespołów laboratoriów wzorcujących terenowej administracji miar.

### **3.3 Analiza wpływu warunków środowiskowych na wyniki pomiarów**

Analizę warunków środowiskowych podczas wykonywania wzorcowania płytek wzorcowych przedstawiono poniżej:

Pomiar długości płytek wzorcowych odbywa się w następujących warunkach otoczenia:

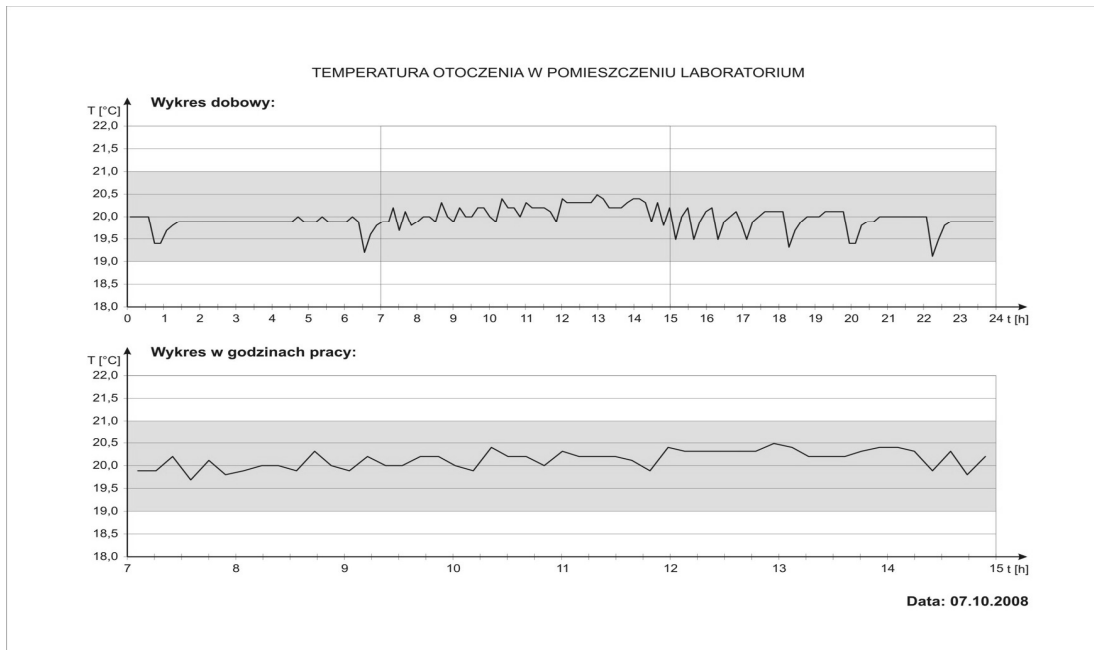
- temperatura ( $20,0 \pm 0,5$ ) °C;
- wilgotność względna (30 ÷ 70) %.

Temperatura otoczenia w trakcie wykonywania pozostałych czynności: ( $20,0 \pm 1,0$ ) °C.

Temperatura otoczenia jako istotny parametr jest mierzona i zapisywana w protokole wzorcowań na początku i końcu pomiaru każdej płytki wzorcowej. Ponadto monitorowanie warunków środowiskowych odbywa się w sposób ciągły.

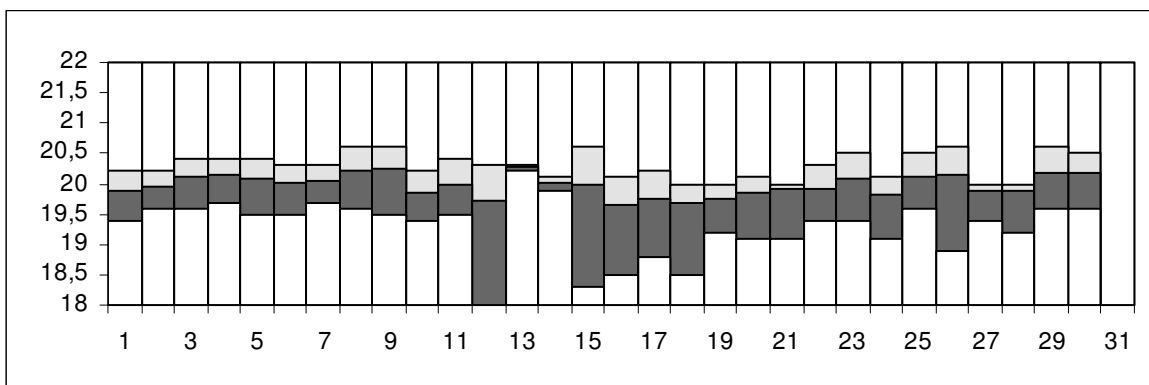
Pomiar wilgotności odbywa się raz dziennie i jest zapisywany w protokole wzorcowania.

W oparciu o zarejestrowane pomiary temperatury przeprowadza się miesięczne analizy warunków środowiskowych i zachowania się systemu klimatyzacyjnego.



**Rys. 3.** Zmiany temperatury otoczenia w pomieszczeniu laboratorium

<b>Parametry dotyczące zmian temperatury w czasie całej doby:</b>	
Średnia wartość temperatury w miesiącu:	19,98 °C
Minimalna średnia dobowa w miesiącu:	19,65 °C
Maksymalna średnia dobowa w miesiącu:	20,27 °C
Rozrzut temperatur średnich dobowych w miesiącu:	0,62 °C
Temperatura minimalna w miesiącu:	17,4 °C
Temperatura maksymalna w miesiącu:	20,6 °C
Maksymalna zmienność dobowa temperatury w miesiącu:	2,9 °C
Różnica między temperaturą minimalną i maksymalną w miesiącu:	3,2 °C

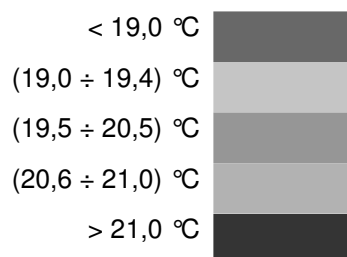
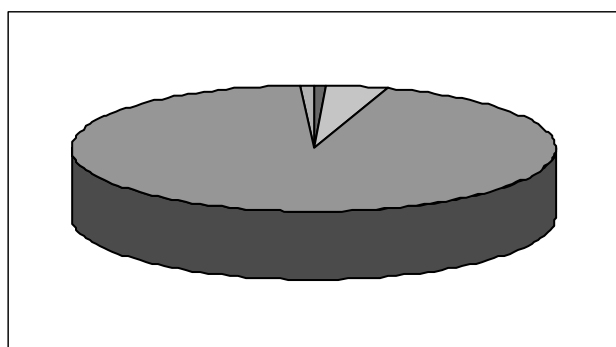


- temperatury powyżej średniej dobowej
- temperatury poniżej średniej dobowej



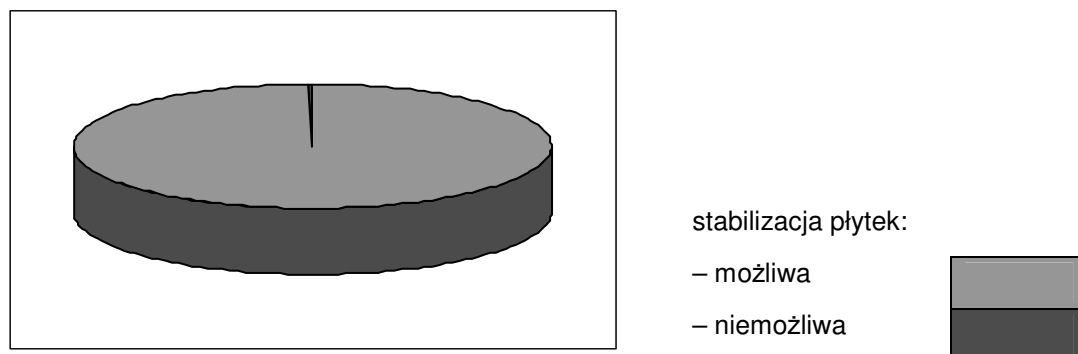
**Rys. 4.** Dobowe temperatury otoczenia w poszczególnych dniach w skali miesiąca

Parametry dotyczące zmian temperatury w godzinach pracy:		
Procentowy udział wskazań temperatury o wartościach:	w ciągu całego miesiąca:	
< 19,0 °C		0,8 %
(19,0 ÷ 19,4) °C		4,1 %
(19,5 ÷ 20,5) °C		94,3 %
(20,6 ÷ 21,0) °C		0,7 %
> 21,0 °C		0,0 %

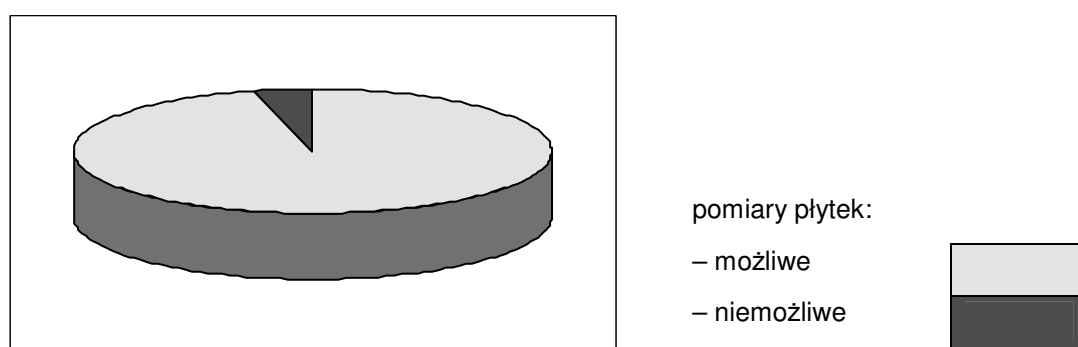


**Rys. 5.** Procentowy udział wskazań temperatury w danych przedziałach w ciągu miesiąca

Parametry dotyczące zmian temperatury w godzinach pracy:	
max prędkość spadku temperatury w całym miesiącu:	-0,23 °C/min
max prędkość wzrostu temperatury w całym miesiącu:	0,17 °C/min
% zmian temperatury z przedziału <-0,05; +0,05> °C/min	94,7 %
% zmian temperatury spoza przedziału <-0,05 +0,05> °C//min	5,3 %
<b>Łączny czas wystąpienia:</b>	
– temperatury 19,5 ÷ 20,5 °C, pozwalającej na wykonywanie pomiarów:	13530 min
– temperatury 19,0 ÷ 21,0 °C, pozwalającej na stabilizację płytek wzorcowych:	14325 min
– temperatury spoza przedziału dopuszczalnego (19,0 ÷ 21,0 °C) – złej:	75 min
<b>Udział procentowy w czasie całkowitym:</b>	
– temperatury 19,5 ÷ 20,5 °C, pozwalającej na wykonywanie pomiarów:	94,0 %
– temperatury 19,0 ÷ 21,0 °C, pozwalającej na stabilizację płytek wzorcowych:	99,5 %
– temperatury spoza przedziału dopuszczalnego (19,0 ÷ 21,0 °C) – złej:	0,5 %



**Rys. 6.** Odsetek czasu pozwalającego na stabilizację płytek wzorcowych w ciągu miesiąca



**Rys. 7.** Odsetek czasu pozwalającego na przeprowadzanie pomiarów płytek wzorcowych w ciągu miesiąca

*Dane źródłowe: OUM w Poznaniu, Zespół Laboratoriów Wzorcujących (AP 084)*

## Literatura

1. PN-EN ISO/IEC 17025:2005/Ap1:2007 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących
2. PN-ISO 10012-1:1998/Ap1:2001 Wymagania dotyczące zapewnienia jakości wyposażenia pomiarowego. System potwierdzania metrologicznego wyposażenia pomiarowego
3. DA-06 Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej, Wydanie 3, Warszawa 20.06.2007
4. DA-05 Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca wykorzystywania badań biegłości / porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru, Wydanie 4, Warszawa 07.02.2008
5. Międzynarodowy Słownik Podstawowych i Ogólnych Terminów Metrologii (VIM), Wydanie GUM, Warszawa 1996
6. Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. – Prawo o miarach (Dz. U. z 2004 r. Nr 243, poz. 2441, z 2005 r. Nr 163, poz. 1362, Nr 180, poz. 1494, z 2006 r. Nr 170, poz. 1217, Nr 249, poz. 1834, 2007 r. Nr 176, poz. 1238, z 2008 r. Nr 227, poz. 1505 oraz 2009 r. Nr 18, poz. 97)
7. PN-EN ISO 14253-1:2000 Kontrola wyrobów i sprzętu pomiarowego. Reguły orzekania zgodności lub niezgodności ze specyfikacją
8. ILAC G8:1996 Wytyczne dotyczące oceny i przedstawiania zgodności ze specyfikacją
9. OIML R 111-1:2004 Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3 and M3; Part 1: Metrological and technical requirements
10. EA-10/15:2001 Guidelines on the Calibration of Digital Multimeters
11. ILAC-G24/OIML D 10:2007 Guidelines for the determination of recalibration intervals of measuring equipment used in testing laboratories

Marcin Sazon

## KASPO Laboratorium Wzorcujące Wagi i Wzorce Masy

# Pomiar masy – nadzór nad wyposażeniem pomiarowym

*Referat przedstawia praktyczne sposoby nadzoru nad wyposażeniem pomiarowym jakim są wagi oraz wzorce masy. Zawarto w nim korzyści płynące z regularnego wzorcowania i sprawdzania wyposażenia w aspekcie wyeliminowania lub uwzględniania zjawisk mających istotny wpływ na wynik pomiarów. Uwzględniono sposoby przeprowadzania sprawdzeń i wzorcowań wyposażenia pomiarowego oraz interpretację otrzymanych wyników. Przedstawione zostały wytyczne dotyczące dostosowania czasu pomiędzy poszczególnymi kontrolami oraz sposób prowadzenia zapisów.*

## 1. Sprawdzanie, wzorcowanie wag

W celu zapewnienia prawidłowego pomiaru masy z użyciem wag należy być świadomym istotnych czynników, które mogą mieć wpływ na wykonywany pomiar. Część z tych czynników określają nam właściwości metrologiczne wagi. Poprzez wykonywanie sprawdzeń i wzorcowań możemy poznać ich wartość i oszacować wpływ na wynik pomiaru. Wyznaczone podczas kontroli wartości mogą z powodzeniem być wykorzystane przy szacowaniu niepewności wykonywanych pomiarów. Aby wyodrębnić interesujące nas parametry musimy dostosować sposób kontroli do charakteru codziennej pracy wagi. To determinuje określone punkty pomiarowe, odpowiednie wzorce masy, których będziemy używać do kontroli, metodę wzorcowania, sprawdzania oraz parametry jakie będziemy wyznaczać podczas kontroli.

### 1.1 Dobór punktów pomiarowych

Celem prawidłowego doboru obciążeń, przy których będzie prowadzona kontrola wagi należy wziąć pod uwagę naważki, które stosujemy w codziennej pracy. Aby móc zweryfikować prawidłowe działanie wagi punkty pomiarowe powinny być zbliżone do obciążeń realizowanych przez materiały ważone na wadze w użytkowaniu. w przypadku gdy mamy do czynienia z dużą ilością naważek lub nie ma określonych konkretnych obciążeń, przy których pracuje waga (np. nowa waga), można wyznaczyć zakres ważenia od minimalnej (*Min*) do maksymalnej (*Max*) porcji materiału ważonej na wadze, a następnie wybrać ok. 5 punktów, najlepiej o wartościach zbliżonych do:

1. Min;
2. 0,25 Max;
3. 0,5 Max;
4. 0,75 Max;
5. Max sprawdzanego zakresu,

pamiętając, że do sprawdzenia każdego z punktów pomiarowy należy używać jak najmniejszej ilości wzorców.

Prawidłowy dobór punktów pomiarowych powinien uwzględniać stosowanie urządzenia tarującego. **Jeżeli mamy do czynienia z użyciem tary podczas codziennych pomiarów, należy uwzględnić to przy procedurach związanych z kontrolą.**

W przypadku doboru punktów pomiarowych przy wzorcowaniu, gdy mamy do czynienia z dużą ilością obciążeń, możliwe jest wykonanie **wzorcowania liniowego**. Informuje nas ono o błędach wskazań wagi w badanym zakresie, a nie tylko w konkretnych, wybranych punktach.

## 1.2 Błędy graniczne dopuszczalne dla wag

Wyznaczanie błędów granicznych dopuszczalnych (BGD) jest indywidualną sprawą każdego laboratorium i w dużej mierze zależy od charakteru pomiarów oraz od stopnia dokładności z jaką mają być one wykonane. Dobór błędów granicznych dopuszczalnych dla wag może opierać się na normach dotyczących wag, a przede wszystkim na wytycznych norm i procedur związanych z procesami pomiarowymi, w których te wagi są stosowane. Dlatego to użytkownik wagi, biorąc pod uwagę jej zastosowanie, musi odpowiedzieć sobie na pytanie jakich wartości BGD waga nie przekroczyć.

Poniżej, w Tabeli 1 przedstawiono sposób doboru błędów granicznych dopuszczalnych na podstawie normy PN-EN 45501 „Zagadnienia metrologiczne wag nieautomatycznych”.

Błąd graniczny dopuszczalny	Dla obciążeń $m$ wyrażonych w działkach legalizacyjnych $e$			
	I	II	III	IIII
$\pm 0,5 e$	$0 \leq m \leq 50\ 000$	$0 \leq m \leq 5\ 000$	$0 \leq m \leq 500$	$0 \leq m \leq 50$
$\pm 1 e$	$50\ 000 < m \leq 200\ 000$	$5\ 000 < m \leq 20\ 000$	$500 < m \leq 2\ 000$	$50 < m \leq 200$
$\pm 1,5 e$	$200\ 000 < m$	$20\ 000 < m \leq 100\ 000$	$2\ 000 < m \leq 10\ 000$	$200 < m \leq 1\ 000$

**Tabela 1.** Błędy graniczne dopuszczalne dla wag nieautomatycznych zgodnie z normą PN-EN 45501 „Zagadnienia metrologiczne wag nieautomatycznych”.

## 1.3 Dobór wzorców masy

Dobór wzorców masy do sprawdzania wagi należy rozpatrywać w oparciu o dwie metody:

- **pierwsza, to zasada** która mówi, że błąd graniczny dopuszczalny wzorca nie może przekraczać 1/3 błędu granicznego dopuszczalnego wagi dla danego obciążenia.

$$BGD_{wzorca} \leq 1/3 BGD_{wagi} \quad (1)$$

W Tabeli 2 przedstawiono zestawienie błędów granicznych dopuszczalnych dla wzorców zgodnie z Zaleceniem Międzynarodowym OIML R111-1: 2004 „Weights of classes  $E_1, E_2, F_1, F_2, M_1, M_{1-2}, M_2, M_{2-3}, M_3$ ”

- **druga zasada** doboru wzorców zaleca użycie odpowiednich klas wzorców do odpowiednich klas wag zgodnie z wytycznymi zawartymi w OIML R111-1: 2004 „Weights of classes  $E_1, E_2, F_1, F_2, M_1, M_{1-2}, M_2, M_{2-3}, M_3$ ”:

$E_1$  – wzorce przeznaczone do wzorcowania wzorców klasy  $E_2$ ; przeznaczone do zapewnienia spójności pomiarowej między państwowym wzorcem masy a wzorcami klasy  $E_2$  i niższymi.

$E_2$  – przeznaczone dla wag klasy dokładności I oraz do wzorcowania wzorców klasy  $F_1$ .

$F_1$  – przeznaczone dla wag klasy dokładności I i II oraz do wzorcowania wzorców klasy  $F_2$ .

$F_2$  – przeznaczone dla wag klasy dokładności II oraz do wzorcowania wzorców klasy  $M_1$ .

$M_1$  – przeznaczone dla wag klasy dokładności III oraz do wzorcowania wzorców klasy  $M_2$ .

$M_2$  – przeznaczone dla wag klasy dokładności III oraz do wzorcowania wzorców klasy  $M_3$ .

$M_3$  – przeznaczone dla wag III oraz IIII klasy dokładności.

Powyższy sposób doboru wzorców może mieć również zastosowanie przy wyborze odważnika adiustacyjnego.

**Należy pamiętać, że sprawdzenie wagi nie może się odbywać z użyciem tego samego wzorca masy, który był używany do jej adiustacji.**

Masa nominalna wzorca masy	$E_1$ $\pm\delta m$	$E_2$ $\pm\delta m$	$F_1$ $\pm\delta m$	$F_2$ $\pm\delta m$	$M_1$ $\pm\delta m$	$M_2$ $\pm\delta m$	$M_3$ $\pm\delta m$
	mg						
5 000 kg	-	-	25 000	80 000	250 000	800 000	2 500 000
2 000 kg	-	-	10 000	30 000	100 000	300 000	1 000 000
1 000 kg	-	1 600	5 000	16 000	50 000	160 000	500 000
500 kg	-	800	2 500	8 000	25 000	80 000	250 000
200 kg	-	300	1 000	3 000	10 000	30 000	100 000
100 kg	-	160	500	1 600	5 000	16 000	50 000
50 kg	25	80	250	800	2 500	8 000	25 000
20 kg	10	30	100	300	1 000	3 000	10 000
10 kg	5	16	50	160	500	1 600	5 000
5 kg	2,5	8,0	25	80	250	800	2 500
2 kg	1,0	3,0	10	30	100	300	1 000
1 kg	0,5	1,6	5,0	16	50	160	500
500 g	0,25	0,8	2,5	8,0	25	80	250
200 g	0,10	0,3	1,0	3,0	10	30	100
100 g	0,05	0,16	0,5	1,6	5,0	16	50
50 g	0,03	0,10	0,3	1,0	3,0	10	30
20 g	0,025	0,08	0,25	0,8	2,5	8,0	25
10 g	0,020	0,06	0,20	0,6	2,0	6,0	20
5 g	0,016	0,05	0,16	0,50	1,5	5,0	16
2 g	0,012	0,04	0,12	0,4	1,2	4,0	12
1 g	0,010	0,03	0,10	0,3	1,0	3,0	10
500 mg	0,008	0,025	0,08	0,25	0,8	2,5	-
200 mg	0,006	0,020	0,06	0,20	0,6	2,0	-
100 mg	0,005	0,016	0,05	0,16	0,5	1,6	-
50 mg	0,004	0,012	0,04	0,12	0,4	-	-
20 mg	0,003	0,010	0,03	0,10	0,3	-	-
10 mg	0,003	0,008	0,025	0,08	0,25	-	-
5 mg	0,003	0,006	0,020	0,06	0,20	-	-
2 mg	0,003	0,006	0,020	0,06	0,20	-	-
1 mg	0,003	0,006	0,020	0,06	0,20	-	-

**Tabela 2.** Błędy graniczne dopuszczalne dla wzorców masy zgodnie z Zaleceniem Międzynarodowym OIML R111-1: 2004 „Weights of classes  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $M_1$ ,  $M_{1-2}$ ,  $M_2$ ,  $M_{2-3}$ ,  $M_3$ ”.

## 1.4 Metody sprawdzania wag

Metoda sprawdzania wagi powinna być uzależniona od warunków jej codziennej pracy. w zależności od rodzaju wagi oraz charakteru jej pracy, sprawdzenie może obejmować wyznaczenie następujących parametrów:

### ■ WAGI ELEKTRONICZNE

- błąd wskazania wagi
- zakres rozrzutu wskazań / odchylenie standardowe eksperymentalne
- błąd wskazania wagi przy niecentrycznym obciążeniu

### ■ WAGI MECHANICZNE

- błąd wskazania wagi
- błąd zakresu uchylnego
- zakres rozrzutu wskazań / odchylenie standardowe eksperymentalne

### 1.4.1 Błąd wskazania wagi

$$B = W - M \quad (2)$$

gdzie:

$B$  – błąd wskazania wagi

$W$  – wskazanie wagi

$M$  – poprawna wartość masy wzorca

### 1.4.2 Rozrzut wskazań wagi

#### ■ Zakres rozrzutu wskazań wagi

$$R = W_{MAX} - W_{MIN} \quad (3)$$

gdzie:

$W_{MAX}$  – maksymalna wartość wskazania wagi

$W_{MIN}$  – minimalna wartość wskazania wagi

#### ■ Odchylenie standardowe eksperymentalne

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (W_i - \bar{W})^2}{(n-1)}} \quad (4)$$

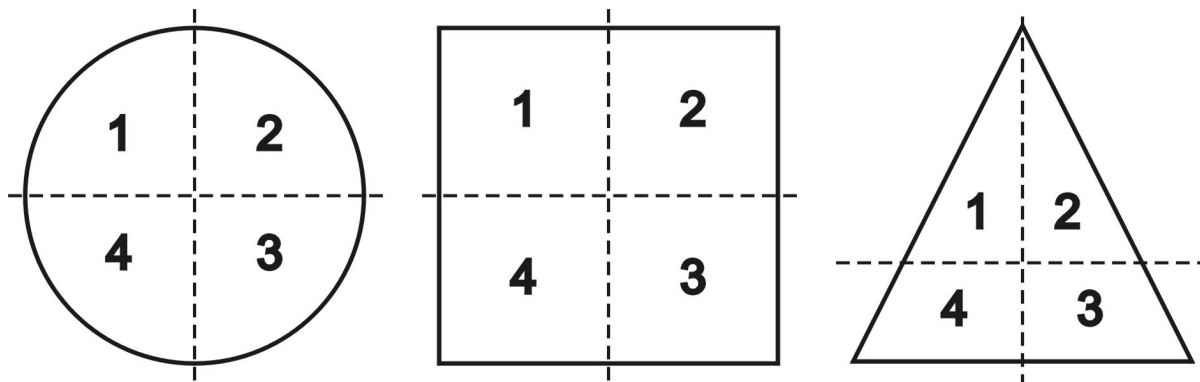
gdzie:

$W_i$  – kolejne wskazanie wagi

$\bar{W}$  – średnie wskazanie wagi.

### 1.4.3 Błąd wskazania wagi przy niecentrycznym obciążeniu

Błąd wskazania wagi dla niecentrycznego obciążenia wyznaczany jest dla punktu pomiarowego najbardziej zbliżonego do  $1/3$  maksymalnego udźwigu wagi. Wyznaczenie wartości błędu przy niecentrycznym obciążeniu odbywa się przy obciążeniu szalki kolejno w punktach 1, 2, 3, 4 zgodnie z rysunkiem 1.



**Rysunek 1.** Sposoby obciążania szalki dla niecentrycznego obciążenia

### 1.4.4 Błąd zakresu uchylnego

Wyznaczenie błędu zakresu uchylnego dotyczy tylko wag mechanicznych wyposażonych w podziałkę uchylną. Wagę należy obciążyć wzorcem o masie nominalnej, która spowoduje maksymalne wychylenie podziałki uchylnej. Sposób obliczeń identyczny jak w punkcie 1.4.1.

## 1.5 Warunki prawidłowego sprawdzania

- przed każdym postawieniem wzorca masy wykonać zerowanie wagi - dotyczy wszystkich omawianych czynności przy sprawdzaniu wag.
- wzorce masy nakładać tylko w rękawiczkach lub przy użyciu pincety.
- przestrzegać czasu nagrzewania wagi podanego przez producenta.
- wypoziomować wagę.
- rozgrzać wagę poprzez kilkakrotne obciążenie w punkcie zbliżonym do *max* wagi (dot. głównie wag mechanicznych).
- sprawdzenie przeprowadzać w warunkach zbliżonych do codziennej pracy wagi.

## 2. Kryteria akceptacji i analiza wyników

### 2.1 Sprawdzenie

Kryterium akceptacji wyników sprawdzenia opiera się na porównaniu błędów wyznaczonych w trakcie sprawdzenia do przyjętych błędów granicznych dopuszczalnych dla danego sprawdzenia.

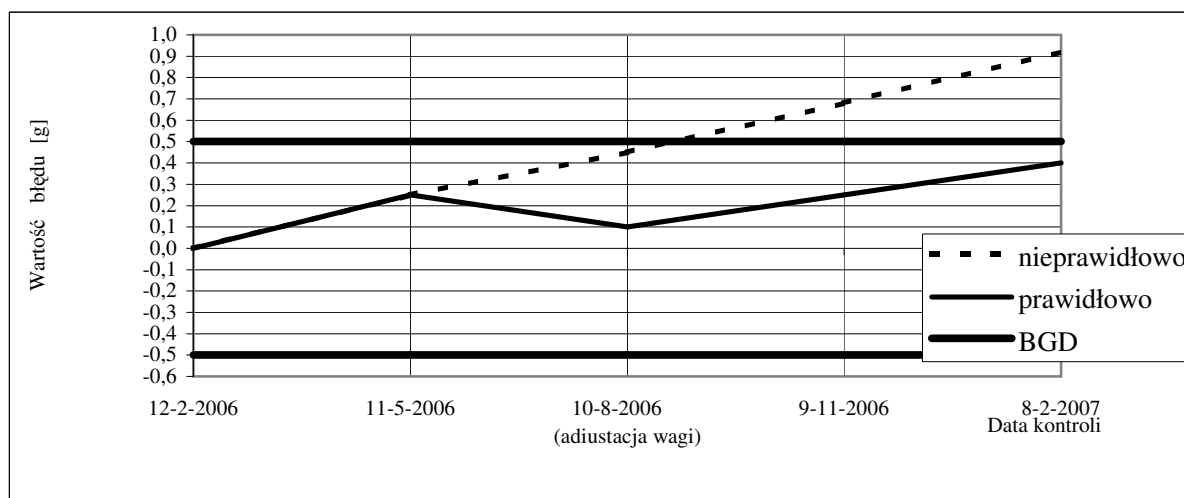
### 2.2 Wzorcowanie

Kryterium akceptacji dla wzorcowania opiera się na porównaniu błędów przedstawionych na świadectwie wzorcowania wraz z niepewnością ich wyznaczenia do błędów granicznych

dopuszczalnych. Jako akceptację wyników wzorcowania można traktować wykonanie przez laboratorium wzorcujące oceny zgodności z wyspecyfikowanymi wymaganiami. Należy jednak pamiętać, iż umieszczenie na świadectwie wpisu dotyczącego oceny zgodności, nastąpi tylko przypadku gdy żaden z błędów wymienionych na świadectwie nie przekracza błędów granicznych dopuszczalnych określonych w wymaganiach.

### 2.3 Analiza dryftu

Analiza dryftu jest konieczna na każdym etapie kontroli wyposażenia pomiarowego (sprawdzenie, wzorcowanie). Dryft, czyli powolna zmiana w czasie charakterystyki metrologicznej przyrządu, dostarcza istotnej informacji o jakości pracy wyposażenia pomiarowego. Najlepszą metodą unaoczniającą zachowanie przyrządu jest stworzenie odpowiedniej karty identyfikacyjnej przyrządu, w której przechowujemy wszystkie dane związane z prowadzonym nadzorem metrologicznym. Szczególnie przy zastosowaniu elektronicznej wersji takiej karty mamy możliwość błyskawicznej oceny, poprzez wizualizację parametrów przyrządu na wykresie tendencji, wielkości oraz stabilności poszczególnych badanych parametrów. Prowadzenie takiej bieżącej analizy minimalizuje w znacznym stopniu prawdopodobieństwo użycia przyrządu, który nie spełnia wymagań. Na Rysunku 2 przedstawiono wykres obrazujący dwa podejścia do kontroli wagi. Przypadek pierwszy, linia przerywana pokazuje sytuację, w której nie wykonano analizy dryftu. Przypadek drugi, linia ciągła, pokazuje postępowanie, w którym wykonano analizę dryftu i podjęto odpowiednie działania w postaci adiustacji wagi.



**Rysunek 2.** Przykładowy dryft wagi dla punktu 200 g i BGD=0,5 g

### 3. Częstotliwość sprawdzeń i wzorcowań

Powołując się na normę PN-ISO 10012 możemy wyróżnić kilka elementów, które znacząco wpływają na ustalenie częstotliwości sprawdzeń i wzorcowań wag i wzorców masy:

- dane dotyczące trendu uzyskane na podstawie zapisów z poprzednich sprawdzeń i wzorcowań
- zakres i intensywność użytkowania
- tendencja do zużycia się
- warunki otoczenia

e) sankcje z powodu uznania jakiejś zmierzonej wartości niepoprawnej za poprawną, wskutek wykorzystania niezdatnego wyposażenia pomiarowego.

Wszystkie te elementy bierzemy pod uwagę przy doborze maksymalnych odstępów czasu pomiędzy sprawdzeniami i wzorcowaniami.

Należy pamiętać, że odstępami czasu pomiędzy kolejnymi kontrolami można sterować. Powinny być one sprawdzane i dostosowywane, jeśli to niezbędne, w celu zapewnienia ciągłej zgodności z wyspecyfikowanymi wymaganiami metrologicznymi. w przypadku wykrycia pogorszenia się stabilności przyrządu, wskazane jest aby zmniejszyć czasy pomiędzy kolejnymi sprawdzeniami i wzorcowaniami. Natomiast, jeżeli wyżej wymienione elementy na to pozwalają, to w przypadku pozytywnego zweryfikowania danych z kilku kolejnych kontroli, częstotliwość można zmniejszyć. Jednak decyzję o zwiększeniu okresów pomiędzy kolejnymi kontrolami należy podejmować ostrożnie, mając na uwadze sankcje, o których mowa w w/w punkcie e).

W sytuacji kiedy dopiero zaczynamy przeprowadzanie kontroli nad przyrządem i jesteśmy zmuszeni do założenia wstępnych okresów pomiędzy sprawdzeniami i wzorcowaniami, posiłkujemy się wiedzą o przyrządach tego samego typu, i które charakteryzują się zbliżonymi parametrami lub bazujemy na doświadczeniu firm zewnętrznych, np. laboratoriów wzorcujących, które z danymi przyrządami mają do czynienia.

## **4. Zapisy dotyczące działania wyposażenia pomiarowego**

Zapisy dotyczące wyposażenia pomiarowego powinny zawierać co najmniej poniższe informacje.

### **4.1 Protokół sprawdzenia**

- a) opis i jednoznaczna identyfikacja
- b) data przeprowadzenia sprawdzenia
- c) wyznaczony odstęp czasu pomiędzy sprawdzeniami
- d) identyfikacja procedury sprawdzenia
- e) wyznaczone granice błędu dopuszczalnego
- f) dane dotyczące warunków otoczenia
- g) dane dotyczące użytych wzorców masy
- h) identyfikacja osoby dokonującej sprawdzenia
- i) wartości parametrów wyznaczonych podczas sprawdzenia
- j) ocena wyników

### **4.2 Świadectwo wzorcowania**

- a) opis i jednoznaczna identyfikacja przedmiotu wzorcowania
- b) data wydania świadectwa wzorcowania
- c) data przeprowadzenia wzorcowania
- d) zgłaszający

- e) użytkownik
- f) miejsce wzorcowania
- g) identyfikacja metody wzorcowania
- h) dane dotyczące warunków otoczenia
- i) spójność pomiarowa
- j) informacje dotyczące określenia niepewności pomiaru
- k) ocena zgodności z wymaganiami (opcja)
- l) wartości wyznaczonych błędów wraz z niepewnościami ich wyznaczenia
- m) identyfikacja osoby odpowiedzialnej za merytoryczną treść świadectwa

<b>KASPO</b>		Laboratorium Wzorcujące Wagi i Wzorce Masy 80-299 Gdańsk, ul. Prometeusza 3 tel. +58 556-78-82 e-mail: laboratorium@kaspo.com.pl www.kaspolab.pl		<b>PCA</b> Polskie Centrum Akredytacji WZORCOWANIE
Laboratorium wzorcujące akredytowane przez Polskie Centrum Akredytacji, sygnatariusza porozumień EA MLA i ILAC MRA dotyczących wzajemnego uznawania świadectw wzorcowania. Nr akredytacji AP 043.		AP 043 <b>ILAC-MRA</b>		
<b>ŚWIADECTWO WZORCOWANIA</b>				
Data wydania: 21 kwietnia 2009		Nr świadectwa: 9999/09		Strona 1/2
<b>PRZEDMIOT WZORCOWANIA</b>	Waga nieautomatyczna elektroniczna Producent: ELZAB - obciążenie maksymalne - obciążenie minimalne - działka legalizacyjna - działka elementarna - klasa dokładności	Znak fabr. Prima Nr fabr. 0001111111 Max = 15 kg Min = 100 g e = 5 g d = 5 g III	Rok produkcji 2003	
<b>ZGLASZAJĄCY</b>	Laboratorium Badawcze Wody ul. Gdańska 1 00-001 Warszawa			
<b>MIEJSCE WZORCOWANIA</b>	Zakład Produkcyjny A 60-001 Poznań Laboratorium nr 1			
<b>METODA WZORCOWANIA</b>	Instrukcja wzorcowania: Wzorcowanie wag elektronicznych nieautomatycznych nr I-03 wyd. K z dnia 30 kwietnia 2007.			
<b>WARUNKI ŚRODOWISKOWE</b>	Temperatura: (24,2 ± 25,5) °C	Wilgotność: (36,8 ± 41,1) %		
<b>DATA WYKONANIA WZORCOWANIA</b>	Wzorcowanie wykonano w dniu: 17 kwietnia 2009			
<b>SPÓJNOŚĆ POMIAROWA</b>	Wyniki wzorcowania zostały odniesione do państwowego wzorca jednostki miary masy utrzymywanego w GUM poprzez zastosowanie wzorców masy klasy F <sub>2</sub> o nr fabr. 2749.			
<b>WYNIKI WZORCOWANIA NIEPEWNOŚĆ POMIARU</b>	Podano na stronie 2 niniejszego świadectwa wraz z wartościami niepewności pomiaru. Niepewność pomiaru została określona zgodnie z dokumentem EA-4/02. Podane wartości niepewności stanowią niepewności rozszerzone przy poziomie ufności ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia k = 2.			
(Pieczęć okrągła)				
KIEROWNIK LABORATORIUM				
<small>Niniejsze świadectwo może być okazywane lub kopiuowane tylko w całości.</small>				

F01/P-20 akt. 27.02.2009

ŚWIADECTWO WZORCOWANIA wydane przez LABORATORIUM AKREDYTOWANE Nr AP 043																						
Data wydania:	21 kwietnia 2009	Nr świadectwa:	9999/09																			
		Strona: 2/2																				
<b>WYNIKI WZORCOWANIA</b>																						
Wyniki przeprowadzonego wzorcowania przedstawiono poniżej:																						
Wskazanie wagi	Poprawka wskazania	Niepewność rozszerzona pomiaru	Współczynnik rozszerzenia k																			
2 kg	0,0000 kg	0,0005 kg	2																			
5 kg	0,0000 kg	0,0005 kg	2																			
10 kg	0,0000 kg	0,0005 kg	2																			
15 kg	-0,0001 kg	0,0005 kg	2																			
Niecentryczne obciążenie																						
1	2	Zakres rozrzutu wskazań																				
<table border="1"> <tr> <th colspan="3">Wskazanie wagi</th> </tr> <tr> <th>Punkt</th> <th>Poprawka wskazania</th> <th>Niepewność pomiaru</th> </tr> <tr> <td>1</td> <td>0,0500 kg</td> <td rowspan="4">0,0005 kg</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>0,0000 kg</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>0,0000 kg</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>0,0500 kg</td> </tr> </table>		Wskazanie wagi			Punkt	Poprawka wskazania	Niepewność pomiaru	1	0,0500 kg	0,0005 kg	2	0,0000 kg	3	0,0000 kg	4	0,0500 kg	<table border="1"> <tr> <th>Zakres</th> <th>Zakres rozrzutu wskazań wagi dla obciążenia 15 kg</th> </tr> <tr> <td>1</td> <td>0,0010 kg</td> </tr> </table>		Zakres	Zakres rozrzutu wskazań wagi dla obciążenia 15 kg	1	0,0010 kg
		Wskazanie wagi																				
Punkt	Poprawka wskazania	Niepewność pomiaru																				
1	0,0500 kg	0,0005 kg																				
2	0,0000 kg																					
3	0,0000 kg																					
4	0,0500 kg																					
Zakres	Zakres rozrzutu wskazań wagi dla obciążenia 15 kg																					
1	0,0010 kg																					
4	3																					
Sprawdził:																						
Wzorcował:																						

F01/P-20 akt. 27.02.2009

Rysunek 3. Przykładowe świadectwo wzorcowania wagi

#### 4.3 Karty identyfikacyjne

- a) opis i jednoznaczna identyfikacja wyposażenia pomiarowego
- b) wyznaczony odstęp czasu pomiędzy sprawdzeniami
- c) wyznaczony odstęp czasu pomiędzy wzorcowaniami
- d) wyznaczone granice błędu dopuszczalnego dla sprawdzeń
- e) wyznaczone granice błędu dopuszczalnego dla wzorcowań
- f) daty i wyniki kolejnych kontroli (sprawdzeń i wzorcowań)
- g) ocena w/w wyników (akceptacja lub jej brak)

h) analiza dryftu

i) informacje o przeprowadzonych konserwacjach, naprawach, regulacjach, wyłączeniu z eksploatacji.

#### **4.4 Etykiety**

Wyposażenie pomiarowe powinno być trwale etykietowane w celu jego łatwej identyfikacji oraz potwierdzenia statusu.

#### **Literatura**

1. PN-EN 45501 Zagadnienia metrologiczne wag nieautomatycznych
2. OIML R111-1: 2004 „Weights of classes E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>, F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, M<sub>1</sub>, M<sub>1-2</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>2-3</sub>, M<sub>3</sub>”
3. Międzynarodowy Słownik Podstawowych i Ogólnych Terminów Metrologii GUM 1996
8. PN-ISO 10012-1:1998+AP1:2001 Wymagania dotyczące zapewnienia jakości wyposażenia pomiarowego- System potwierdzania zgodności metrologicznej wyposażenia pomiarowego.



Henryk Komander, Mirosław Bajda, Monika Hardygóra  
**Laboratorium Transportu Taśmowego**  
**Politechnika Wroclawska – Instytut Górnictwa**

## Ocena zgodności ze specyfikacją wyników badań taśm przenośnikowych

*Przedstawiono metodę szacowania niepewności wyników badań taśm przenośnikowych oraz ocenę zgodności wyników badań ze specyfikacją na przykładzie oznaczania wytrzymałości na rozciąganie gumy okładek taśm wg normy PN ISO 37:2007.*

### 1. Wstęp

Laboratoria badawcze posiadające certyfikat akredytacji udzielony przez jednostkę akredytującą, które działa zgodnie z ISO/IEC 17011 uzyskują potwierdzenie, że spełniają wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 [1]. Jednym z podstawowych wymagań tej normy jest potwierdzenie kompetencji laboratorium do uzyskiwania miarodajnych wyników badań. Ponieważ wyniki badań, nawet najstaranniej wyznaczone, nie dają jednoznacznej informacji o wartości wielkości mierzonej, z uwagi na towarzyszącą każdemu wynikowi niepewność, dlatego należy je podawać łącznie z przedziałem niepewności. Znajomość niepewności wyników badań jest fundamentalnie ważna dla laboratorium, jego klientów i wszystkich instytucji wykorzystujących te wyniki w celach porównań. W punkcie 5.4.6.2 normy [1] stwierdza się, że laboratorium badawcze powinno mieć i stosować procedury szacowania niepewności pomiaru. W punkcie 5.10.3 [1] stwierdza się, że w sprawozdaniach z badań niepewność wyników musi być podawana gdy:

- jest istotna dla miarodajności wyników lub ich zastosowania;
- wymaga tego klient;
- ma znaczenie dla zgodności z wyspecyfikowanymi wartościami granicznymi.

W dalszej części artykułu przedstawiono metodę szacowania niepewności pomiaru zgodnie z wytycznymi EA-04/16 [2], oraz sposób przedstawiania wyników badań i ocenę zgodności ze specyfikacją zgodnie z wytycznymi ILAC-G8:1996 [3].

### 2. Szacowanie niepewności pomiarów

Podstawowym celem wytycznych EA [2] jest ujednoczenie sposobu postępowania przy wyznaczaniu niepewności wyników badań w ramach EA. W powyższym dokumencie stwierdza się, że EA uznaje Przewodnik ISO [4] za podstawowy dokument dotyczący niepewności pomiarów. Przewodnik ISO definiuje niepewność pomiarów w następujący sposób: *Niepewność pomiaru to parametr związany z wynikiem pomiaru, charakteryzujący rozrzut wartości, który można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej.* Niepewność pomiaru jest obliczana metodami A lub B [5]. Metodą A jest obliczana niepewność za pomocą analizy statystycznej serii obserwacji i jest w tym przypadku odchyleniem standardowym średniej wyników pomiarów  $\sigma_x$ . Metodę A stosuje się wtedy, gdy istnieje

możliwość przeprowadzenia w identycznych warunkach wielu niezależnych pomiarów jednej wielkości wejściowej a odpowiednia liczba stopni swobody przekracza 30 [6]. W metodzie A niepewność standardowa  $u(\bar{x})$  jest równa

$$u(\bar{x}) = \sigma_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (1)$$

gdzie,  $\bar{x}$  - średnia arytmetyczna:

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

W metodzie A obliczoną niepewność standardową  $u(\bar{x})$  mnoży się przez współczynnik rozszerzenia  $k=2$  otrzymując w wyniku niepewność rozszerzoną  $U = 2 \cdot u(\bar{x})$  i formułuje następujące stwierdzenie:

Podana niepewność rozszerzona wynika z niepewności standardowej pomnożonej przez współczynnik rozszerzenia  $k=2$ , który dla rozkładu normalnego zapewnia poziom ufności w przybliżeniu 95%.

*Metodę B stosuje się wtedy, gdy nie można stosować analizy statystycznej serii pomiarów. Z taką sytuacją mamy do czynienia przy badaniach właściwości taśm przENOŚnikowych, gdzie znormalizowane metody badań przewidują stosowanie małej liczby próbek. Liczbę próbek przykładowych metod badań taśm przENOŚnikowych zamieszczono w tabeli 1.*

**Tabela 1.** Liczba próbek do badań wg norm

Lp.	Numer normy	Liczba próbek
1	PN-EN ISO 252: 2008	2
2	PN-EN ISO 283: 2008	3
3	PN-EN ISO 7623: 2002	3
4	PN-ISO 37: 2007	minimum 3
5	PN-ISO 4649: 2007	minimum 3
6	PN-C-94147: 1997	minimum 3
7	PN-EN 1554: 2002	4
8	PN-EN 28094: 1999	6
9	PN-EN ISO 340: 2005	6

W metodzie B niepewność standardową wyznacza się na podstawie informacji o możliwym zakresie zmienności tej wielkości biorąc pod uwagę między innymi:

- dane uzyskane ze świadectw wzorcowania;
- dane uzyskane na podstawie wcześniejszych pomiarów;
- specyfikację producenta;

- niepewności związane z danymi odniesienia;
- posiadane doświadczenie.

Niepewność standardową złożoną  $u(Y)$  oblicza się z następującej zależności [7]

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^m c_i^2 \cdot u_i^2(x_i)} \quad (3)$$

gdzie,  $c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}$  - współczynniki wrażliwości równe wartości pochodnych cząstkowych wyliczonych dla

wartości średnich wielkości wejściowych,

$u(x_i)$  – niepewności standardowe cząstkowe wielkości wejściowych,

$m$  – liczba wielkości wejściowych.

Metodą tą możemy obliczyć niepewność przy oznaczaniu właściwości taśm metodami zestawionymi w tabeli 1, za wyjątkiem metod pod liczbami porządkowymi 7 i 9. W tych dwóch przypadkach należy oznaczyć odchylenie standardowe pojedynczego wyniku z zależności:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

Dla metody badań wg liczby porządkowej 9 (tabela 1) należy ponadto obliczyć niepewność standardową sumy sześciu próbek według zależności

$$u(t_{sumy}) = \sqrt{\sum \sigma_i^2} \quad (5)$$

*Sposób obliczania niepewności standardowej i rozszerzonej przedstawiono na przykładzie oznaczania wytrzymałości na rozciąganie okładki gumowej taśmy wg PN ISO 37:2007 metodą stosowaną w Laboratorium Transportu Taśmowego Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej wg Instrukcji I-9/SIO-B9 [8].*

### Tryb postępowania:

1) Zależność pomiędzy wielkością mierzoną a wielkościami wejściowymi określa wzór na wytrzymałość na rozciąganie

$$TS = \frac{F_m}{W \cdot t}$$

gdzie :

$TS$  – wytrzymałość na rozciąganie, MPa

$F_m$  – maksymalna zarejestrowana siła, N

$W$  – szerokość wąskiej części wykrojnika, mm

$t$  – grubość odcinka pomiarowego próbki, mm

*Badania przeprowadzono przy użyciu  $n=10$  próbek. Według specyfikacji minimalna wytrzymałość na rozciąganie powinna wynosić 24 MPa. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2.*

Tabela 2. Przykładowe wyniki badań

Nr próbki	Szerokość próbki W, mm	Grubość próbki t, mm	Maksymalna siła rozciągająca $F_m$ , N	Wytrzymałość na zerwanie TS, MPa
1	6,0	2,08	304,3	24,38
2		2,05	292,1	23,75
3		2,00	285,8	23,82
4		1,98	290,1	24,42
5		1,98	300,0	25,25
6		2,03	304,3	24,98
7		2,04	287,6	23,50
8		1,96	285,2	24,25
9		2,02	307,2	25,35
10		2,06	306,5	24,80
Średnia		2,02	296,3	24,45
Mediana				24,40
Odch. St.		0,04	9,00	

2) Obliczanie współczynników wrażliwości  $c_i$  dla wszystkich wielkości wejściowych

$$c_{F_m} = \frac{\partial TS}{\partial F_m} = 0,08 \text{ 1/mm}^2$$

$$c_W = \frac{\partial TS}{\partial W} = -4,07 \text{ N/mm}^2$$

$$c_t = \frac{\partial TS}{\partial t} = -12,10 \text{ N/mm}^2$$

3) Obliczenie niepewności standardowych cząstkowych  $u(x_i)$

- $u(F_m) = \sqrt{u_{\text{maszyny}}^2 + u_{F_m}^2} = 2,85 \text{ N}$

gdzie  $u_{\text{maszyny}}$  jest zgodne ze świadectwem wzorcowania siłomierza zrywarki

$$u_{F_m} = \frac{\sigma_{F_m}}{\sqrt{n}} = 2,85 \text{ N}$$

gdzie  $\sigma_{F_m}$  - odchylenie standardowe maksymalnej siły rozciągającej  $F_m$

- $u(W)$  - tolerancja wykonania wykrojnika

- $u(t) = \sqrt{u_{\text{grub.}}^2 + u_{t_i}^2} = 0,014 \text{ mm}$

gdzie  $u_{\text{grub.}}$  zgodnie ze świadectwem wzorcowania grubościomierza

$$u_{t_i} = \frac{\sigma_{t_i}}{\sqrt{n}} = 0,01 \text{ mm}$$

gdzie  $\sigma_{t_i}$  - odchylenie standardowe grubości próbki  $t$

4) Obliczenie składowych niepewności standardowej złożonej

- $u_{F_m}(TS) = c_{F_m} \cdot u(F_m) = 0,228 \text{ N/mm}^2$
- $u_W(TS) = c_W \cdot u(W) = -0,081 \text{ N/mm}^2$
- $u_t(TS) = c_t \cdot u(t) = -0,169 \text{ N/mm}^2$

5) Obliczenie niepewności standardowej złożonej

$$u(TS) = \sqrt{(u_{F_m}(TS))^2 + (u_W(TS))^2 + (u_t(TS))^2}$$

$$u(TS) = 0,295 \text{ N/mm}^2$$

6) Obliczenie niepewności standardowej rozszerzonej

$$U(TS) = k \cdot u(TS)$$

Współczynnik rozszerzenia  $k$  dla poziomu ufności 95% i liczby stopni swobody  $\nu = 9$  odczytany z tablicy rozkładu t-Studenta wynosi  $k=2,262$ , stąd

$$U(TS) = 2,262 \cdot 0,287 = 0,67 \text{ N/mm}^2$$

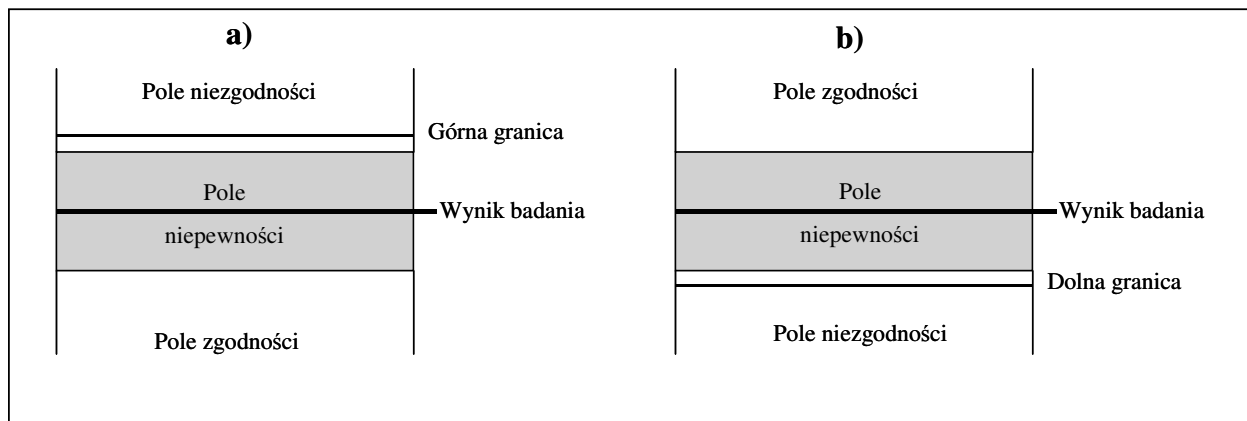
*W wyniku przeprowadzonych obliczeń można sformułować następujące stwierdzenie [2]:  
Podana niepewność rozszerzona wynika z niepewności standardowej pomnożonej przez współczynnik rozszerzenia  $k=2,26$ , który dla rozkładu  $t$  z efektywną liczbą stopni swobody  $\nu = 9$  zapewnia poziom ufności w przybliżeniu 95%.*

### 3. Ocena zgodności wyniku badań ze specyfikacją

Wytyczne oceny i przedstawiania zgodności ze specyfikacją zawarte są w dokumencie opracowanym przez Grupę Roboczą Komitetu 3 ILAC (Międzynarodowa Współpraca w Akredytacji Laboratoriów)-G8:1996 [3]. Mają one na celu „pomóc laboratoriom badawczym na całym świecie w przedstawianiu wyników badań i ocenę zgodności ze specyfikacją”. W wytycznych [3] omówiono szereg przypadków oceny zgodności ze specyfikacją. Według tych wytycznych stwierdzenie zgodności wyniku ze specyfikacją jest możliwe gdy:

- przy określonej górnej granicy zmierzony wynik, powiększony o połowę przedziału niepewności, jest poniżej górnej granicy (rys. 1a);
- przy określonej dolnej granicy zmierzony wynik, zmniejszony o połowę przedziału niepewności, jest powyżej dolnej granicy (rys. 1b).

W innych przypadkach wyrób jest niezgodny ze specyfikacją lub nie jest możliwe stwierdzenie zgodności lub niezgodności.



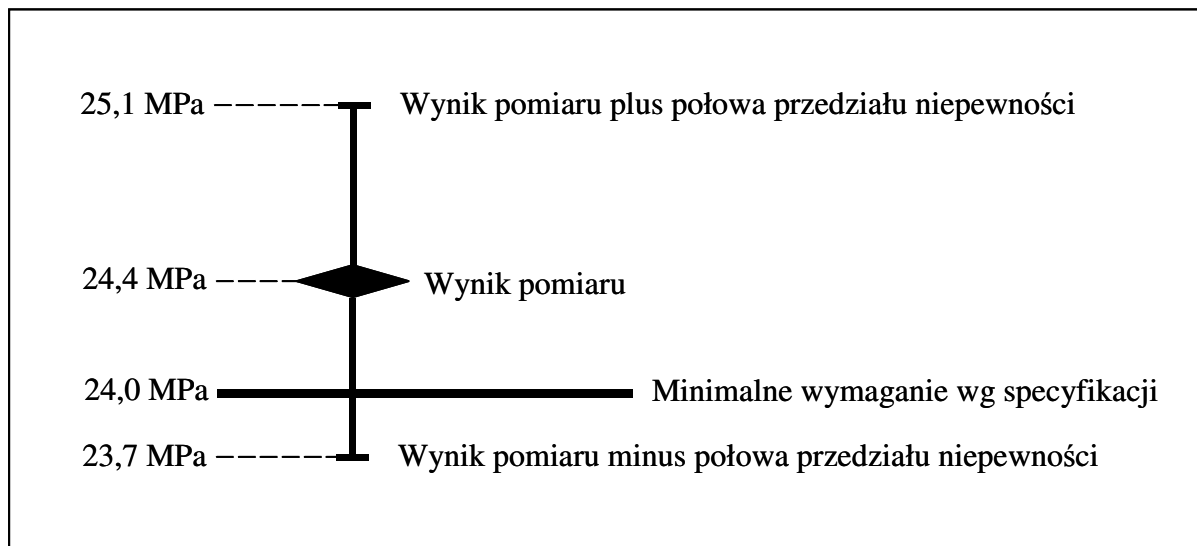
**Rys.1.** Pola zgodności, niezgodności oraz niepewności wyników badań

Jeżeli wynik znajduje się w polu zgodności wówczas stwierdza się zgodność ze specyfikacją. Jeżeli wynik znajduje się w polu niezgodności wówczas stwierdza się niezgodność ze specyfikacją. Jeżeli wynik znajduje się w polu niepewności nie można stwierdzić zgodności lub niezgodności ze specyfikacją. W takim przypadku reguły postępowania mogą być ustalone przez zainteresowane strony. Ryzyko związane z niepewnością może być przypisane jednej stronie lub można przyjąć zasadę dzielonego ryzyka bez brania pod uwagę niepewności.

W omawianym w poprzednim rozdziale przykładzie wymagana minimalna wytrzymałość na rozciąganie gumy okładek taśm wynosi  $TS \geq 24$  MPa. W wyniku badań oznaczono średnią wytrzymałość na rozciąganie równą 24,4 MPa. Obliczona rozszerzona niepewność średniego wyniku 10 próbek przy poziomie ufności 95 % wynosi  $U(TS) = 0,67$  MPa. Wynik badania zapisujemy w następujący sposób

$$TS = (24,4 \pm 0,7) \text{ MPa}$$

Otrzymany wynik zilustrowano na rysunku 2.



**Rys. 2.** Ilustracja wyniku oznaczania wytrzymałości na rozciąganie gumy okładek taśmy

Według załącznika A do wytycznych [3] jest to przypadek numer 7, w którym wynik pomiaru zmniejszony o połowę przedziału niepewności jest poniżej wymaganego minimum. Nie jest więc możliwe stwierdzenie zgodności ze specyfikacją. Wynik ten uzyskano dla poziomu ufności 95 %. Jeżeli akceptowalny poziom ufności może być mniejszy od 95% wtedy możliwe jest stwierdzenie zgodności. Z tablic rozkładu t-Studenta odczytano, że przy poziomie ufności 79 % przedział

niepewności nie przekroczy 0,04 MPa, czyli wynik pomiaru zmniejszony o połowę przedziału niepewności będzie zgodny ze specyfikacją.

#### 4. Wnioski

1. Akredytowane laboratorium badawcze powinno mieć i stosować procedury szacowania niepewności pomiaru.
2. Wymagania dotyczące podawania niepewności pomiaru w sprawozdaniach z badań są określone w normie PN-EN/IEC 17025: 2005.
3. Zasady oceny zgodności wyrobu ze specyfikacją zależą od ustaleń pomiędzy dostawcą a odbiorcą. Jeżeli brak jakichkolwiek ustaleń, wtedy laboratorium stwierdza zgodność lub niezgodność wyrobu ze specyfikacją na podstawie obliczonej niepewności rozszerzonej przy poziomie ufności 95%.
4. W badaniach właściwości taśm przENOśnikowych niepewność zaleca się obliczać za pomocą metody B głównie z uwagi na małą liczbę próbek przewidzianą w znormalizowanych metodach badawczych.
5. Im mniejsza liczba próbek tym szerszy przedział niepewności pomiaru co w konsekwencji oznacza zwiększenie wymagań odnośnie badanych właściwości aby wynik pomiaru spełniał kryteria zgodności.

#### Literatura

1. PN-EN ISO/IEC 17025:2005, Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
2. EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing, EA-04/16 European cooperation for Accreditation, December 2003, [www.european-accreditation.org](http://www.european-accreditation.org), Polskie wydanie: EA-04/16 Wytyczne EA dotyczące wyrażania niepewności w badaniach ilościowych, tłumaczenie PCA, 20.07.2007, [www.pca.gov.pl](http://www.pca.gov.pl).
3. Wytyczne dotyczące oceny i przedstawienia zgodności ze specyfikacją w oparciu o pomiary i badania laboratoryjne, dokument ILAC-G8, Warszawa 1996, [www.pca.gov.pl](http://www.pca.gov.pl).
4. Wyrażanie niepewności pomiarów (Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements) – przewodnik, wydanie polskie, Główny Urząd Miar 1999, [www.gum.gov.pl](http://www.gum.gov.pl).
5. Wyrażanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu, dokument European co-operation for Accreditation EA-4/02, 2001, [www.gum.gov.pl](http://www.gum.gov.pl).
6. Taylor J.R., Wstęp do analizy błęd pomiarowego, PWN, Warszawa 1999.
7. Arendarski J., Niepewność pomiarów, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2003.
8. Komander H., Bajda M., Instrukcja I-9 szacowania niepewności pomiarów, Laboratorium Transportu Taśmowego, Politechnika Wroclawska 2006 (niepublikowany).



Piotr Konieczka  
**Katedra Chemii Analitycznej**  
**Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska**

## Porównania międzylaboratoryjne w praktyce

*Jednym z najistotniejszych środków służących do potwierdzenia miarodajności wyników analiz uzyskiwanych przez laboratoria analityczne oraz do monitorowania uzyskiwanych wyników pomiarów analitycznych jest udział w różnego typu porównaniach międzylaboratoryjnych.*

*Podstawowym, problemem porównań międzylaboratoryjnych jest zarówno odpowiednie ich przygotowanie przez organizatora porównań jak i przeprowadzenie pomiarów przez ich uczestników. Podstawową zasadą porównań międzylaboratoryjnych jest uzyskanie, jako konsekwencji w nich uczestniczenia, dodatkowej wartości będącej następstwem optymalnie przeprowadzonych porównań.*

### 1. Wprowadzenie

W skład procedury oznaczania określonych związków (a w szczególności tych występujących na poziomie śladów i ultraśladów) w próbkach środowiskowych wchodzi takie etapy jak [1]:

- pobieranie próbki do badań,
- transport i przechowywanie,
- przygotowanie próbki do analizy (filtracja, mineralizacja, ekstrakcja, frakcjonowanie itp.),
- wykonanie oznaczeń końcowych analitu (w tym wybór sposobu kalibracji),
- obliczenia i interpretacja danych,
- kontrola i zapewnienie jakości wyników i pomiarów analitycznych.

Porównania międzylaboratoryjne umożliwiają ocenę wyników pomiarów prowadzonych z wykorzystaniem takich samych bądź też podobnych próbek testowych przez dwa lub większą liczbę laboratoriów, zgodnie z wcześniej ustanowionymi warunkami.

Udział w tych porównaniach daje możliwość porównania własnych rezultatów z wynikami otrzymanymi przez inne laboratoria oraz udowodnienia swoich kompetencji, co może być szczególnie istotne dla laboratoriów akredytowanych oraz ubiegających się o akredytację.

Porównania międzylaboratoryjne organizowane są w celu:

- oceny miarodajności wyników oznaczeń,
- zdobywania doświadczenia,
- doskonalenia jakości wykonywanych oznaczeń analitycznych.

Ponadto umożliwiają laboratoriom wykazanie kompetencji, lepsze zrozumienie stosowanych procedur oraz stanowią podstawę - w przypadku badań odpowiednich próbek – do walidacji procedur analitycznych.

W tabeli 1 przedstawiono podstawowe informacje o różnego typu badaniach wykorzystywanych w systemach QA/QC.

**Tabela 1.** Podstawowe typy porównań międzylaboratoryjnych wraz z ich charakterystyką [1]

Typ badań	Opis
<b>Sprawdzanie procedur pomiarowych</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Wszyscy uczestnicy, zgodnie z tym samym protokołem i przy użyciu tych samych procedur testowych, prowadzą badania w celu oznaczenia określonych w protokole cech charakterystycznych w partii identycznych próbek testowych.</li> <li>■ Przedstawione wyniki wykorzystywane są do oszacowania parametrów charakterystycznych procedury, którymi zazwyczaj są wewnątrz – i międzylaboratoryjna precyzja, błąd systematyczny, odzysk analitu, wewnętrzne parametry kontroli jakości, czułość, granica oznaczalności, zakres stosowalności.</li> </ul>
<b>Badania kompetencji laboratoriów</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Przeprowadzana jest jedna lub większa liczba analiz przez grupę laboratoriów na podstawie jednej lub większej liczby jednorodnych, trwałych próbek testowych z zastosowaniem wybranej lub rutynowo stosowanej procedury przez każde z laboratoriów uczestniczących w porównaniu międzylaboratoryjnym.</li> <li>■ Uzyskane wyniki porównuje się z wynikami innych laboratoriów lub ze znaną lub wyznaczoną (gwarantowaną) wartością odniesienia.</li> </ul>
<b>Certyfikacja materiałów</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ W wyniku badań przyporządkowuje się wartość odniesienia odpowiedniemu parametrowi (np. stężeniu, własności fizycznej) w materiale testowym lub próbce badanej, zazwyczaj ze stwierdzoną niepewnością.</li> <li>■ W tego rodzaju badaniach zwykle uczestniczą wybrane laboratoria o potwierdzonej kompetencji (laboratoria odniesienia) do zbadania materiału będącego kandydatem na materiał odniesienia z zastosowaniem procedury zapewniającej oszacowanie stężenia (lub innego parametru) obciążonego najmniejszym błędem oraz najmniejszą wartością stwierdzonej niepewności.</li> </ul>

## 2. Porównania międzylaboratoryjne – sposób przeprowadzenia

Przeprowadzenie porównań międzylaboratoryjnych jest przedsięwzięciem, w którym zadania są realizowane zarówno przez ich organizatora jak i poszczególnych uczestników. Do zadań organizatora badań należą [2, 3]:

- wybór i przygotowanie odpowiednich próbek testowych związana z ich trwałością,
- rozesłanie próbek testowych wraz ze szczegółowymi informacjami dotyczącymi zarówno prowadzenia pomiarów jak i prezentacji ich wyników,
- analiza statystyczna uzyskanych wyników badań, opracowanie wyników badań, sporządzenie raportu końcowego.

Z kolei do zadań uczestników porównań należą:

- walidacja procedury analitycznej wykorzystywanej w pomiarach

- przeprowadzenie pomiarów (kalibracja, wyznaczenie wartości parametrów walidacyjnych, oszacowanie niepewności),
- obliczenie wyników pomiarów,
- przesłanie wyników pomiarów wraz z dokładnym opisem stosowanej procedury analitycznej.

Odpowiednie przygotowanie i przeprowadzenie każdego z tych zadań pozwala na optymalny przebieg porównań laboratoryjnych oraz na uzyskanie szerokiej i pełnej informacji na temat możliwych źródeł, rodzajów i wielkości błędów, które stanowią przyczynę różnic uzyskanych wyników pomiarów i wartości oczekiwanej.

### **2.1. Przygotowanie próbek materiału do badań**

Odpowiedni sposób przygotowania próbki - przedmiotu porównań międzylaboratoryjnych pozwala przede wszystkim na sprawdzenie wydajności etapu przygotowania próbki do oznaczeń końcowych w ramach stosowanej przez laboratorium procedury analitycznej.

Stosowane na tym etapie wszystkie techniki izolacji, oparte przede wszystkim na wykorzystaniu ekstrakcji do fazy stałej czy też techniki membranowe wymagają uwzględnienia zjawiska adsorpcji analitów na ściankach próbników, naczyń i urządzeń na etapie obliczeń wyniku końcowego analizy.

Tylko świadomość wpływu zjawiska adsorpcji na całkowity odzysk analitów z próbki pozwala na wybór takiego sposobu przeprowadzenia etapu izolacji analitów, który zapewni ich ilościowe przeniesienie z matrycy.

### **2.2. Ustalenie wartości odniesienia**

Istnieje pięć metod umożliwiających wyznaczenie wartości odniesienia [1, 4]:

- przy wykorzystaniu znanej zawartości (ilości) analitu,
- przy wykorzystaniu certyfikowanej wartości odniesienia (otrzymanej w wyniku zastosowania zdefiniowanej metodyki analitycznej),
- przy wykorzystaniu wartości odniesienia (otrzymanej przez porównanie ze standardami,
- przy wykorzystaniu wartości ustalonej w wyniku badań przeprowadzonych przez laboratoria eksperckie,
- przy wykorzystaniu wartości ustalonej w wyniku badań przeprowadzonych przez laboratoria uczestniczące w teście.

### **2.3. Przygotowanie próbki do oznaczeń**

Stosowane w laboratorium techniki przygotowania próbki do badań mają zdecydowany wpływ na wartość odzysku analitu z matrycy, a w konsekwencji także na końcowy wynik oznaczenia i jego miarodajność.

### **2.4. Selektywność**

Selektywność to konieczny i niezbędny warunek otrzymania miarodajnych wyników pomiarów. Wymóg uzyskania selektywności procesu pomiarowego zależy przede wszystkim od składu analizowanej próbki [4]. Selektywność jest tym trudniejsza do uzyskania im:

- próbka ma bardziej nieznany skład,

- próbka charakteryzuje się bardziej złożonym składem matrycy,
- anality posiadają podobne właściwości do składników matrycy,
- liczba analitów jest większa,
- stężenie analitu jest mniejsze,
- podobieństwo między analitami jest większe.

Zwiększenie selektywności analizy można uzyskać przez:

- zastosowanie selektywnych metod analitycznych,
- wyeliminowanie wpływu składników przeszkadzających przez ich usunięcie, czy zamaskowanie,
- przeprowadzenie izolacji analitu z matrycy.

## 2.5. Odzysk analitów

Odzysk analitu zarówno jego wartość jak i sposób jego wyznaczenia ma wpływ na końcowy wynik oznaczenia. Wartość odzysku musi być zastosowana do skorygowania otrzymanej wartości pomiarowej.

Wartość odzysku jak każdy wynik pomiaru analitycznego jest obarczony niepewnością. Także i w tym przypadku wartość tej niepewności musi zostać uwzględniona jako składowa złożonej niepewności wyniku oznaczenia końcowego.

## 2.6. Niepewność wyniku pomiaru

Niepewność pomiaru jest składową niepewności wszystkich pojedynczych etapów postępowania analitycznego. Należy zatem określić źródła oraz typy niepewności dla poszczególnych etapów jednostkowych procedury analitycznej.

Wyznaczenie niepewności pomiaru powoduje zwiększenie jego miarodajności, pozwala na porównywanie wyników uzyskanych w trakcie porównań międzylaboratoryjnych oraz pomaga podejmować decyzję co do istotności różnicy uzyskanego wyniku pomiaru z wartością odniesienia.

## 2.7. Obróbka danych i interpretacja wyników

Sposób przedstawiania wyników pomiarów z jednej strony jak i ich interpretacja z drugiej strony mogą być dodatkowym źródłem informacji dotyczącym oceny miarodajności otrzymanego wyniku oznaczeń. W trakcie przygotowywania porównań międzylaboratoryjnych organizator może narzucić sposób przedstawiania wyników co w znacznym stopniu prowadzi do poprawienia jakości interpretacji otrzymanych informacji. I tak np. wymuszenie liczby powtórzeń pomiarów dla poszczególnych analitów pozwala na oszacowanie wartości niepewności wyników związanej z powtarzalnością wyników (oczywiście gdyby takiej informacji nie przesłał uczestnik porównań). Z kolei wymuszenie podawania wartości granicy wykrywalności prowadzi do uzyskania informacji nt. jakości uzyskanych wyników pomiarów w zależności od stosunku podanej wartości LOD i oznaczonego poziomu stężeń.

## 2.8. Kalibracja

Optymalnie wybrana technika kalibracyjna ma pierwszorzędne znaczenie w rozkodowaniu sygnału wyjściowego urządzenia pomiarowego w celu otrzymania sygnału analitycznego.

Dla każdego analityka jest rzeczą oczywistą, że w skład każdego procesu analitycznego wchodzi etap kalibracji [1, 4]. Podstawowe zadanie analityczne polega bowiem na wyznaczeniu stężenia określonej substancji (analitu) w próbce badanego materiału. Można tego dokonać jedynie za pomocą wybranego przyrządu analitycznego na podstawie informacji pomiarowych dostarczanych przez ten przyrząd (tzw. sygnałów analitycznych) dla analizowanej próbki [1].

Ogólnie, sposób przeprowadzania kalibracji zależy od następujących czynników [1]:

- rodzaju przyrządu pomiarowego,
- ilości próbek,
- możliwości przygotowywania próbek w szerokim zakresie stężeń analitu (w celu sprawdzenia pełnego zakresu pomiarowego przyrządu kontrolno-pomiarowego),
- wymaganej dokładności oznaczenia,
- składu matrycy próbki,
- możliwości zmiany składu próbki w trakcie procesu analitycznego.

### 3. Wnioski

Głównym celem porównań międzylaboratoryjnych jest uzyskanie dodatkowej informacji na temat badanego w ramach porównań obiektu (metody analitycznej, materiału odniesienia czy laboratorium). Ta dodatkowa informacja może być tylko w takim przypadku miarodajna i jak najbardziej wyczerpująca, gdy zarówno organizator porównań jak i ich uczestnik w sposób optymalny przedstawi wyniki otrzymanych analiz.

Optymalny sposób zarówno zorganizowania jak i przeprowadzenia porównań pozwala z jednej strony na otrzymanie – w oparciu o uzyskane wyniki badań – najbardziej pełnej informacji dotyczącej możliwych do popełnienia błędów, sposobu ich wyeliminowania i ich zapobieganiu, a z drugiej strony otrzymania miarodajnego wyniku pomiaru w kolejnych tego typu porównań.

### Literatura

1. Konieczka P., Namieśnik J., Zygmunt B., Bułska E., Świtaj-Zawadka A., Naganowska-Nowak A., Kremer E., Rompa M.: „Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych”, red. Konieczka P., Namieśnik J., Warszawa, WNT, 2007.
2. Konieczka P., Linsinger T. P. J., Zygmunt B., Namieśnik J.: *Accred. Qual. Assur.*, 10, 241-251 (2005).
3. Konieczka P., Linsinger T. P. J., Namieśnik J.: *Accred. Qual. Assur.*, 11, 584-589 (2006).
4. Konieczka P.: *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 37, 173-190 (2007).



Waldemar Korol, Jolanta Rubaj, Grażyna Bielecka  
Instytut Zootechniki-Państwowy Instytut Badawczy  
Krajowe Laboratorium Pasz w Lublinie

## Szacowanie niepewności pomiaru na podstawie podejść doświadczalnych – interpretacja wyników badań chemicznych

### **Abstrakt**

*Przedstawiono praktyczne sposoby szacowania niepewności pomiaru w badaniach chemicznych, oparte na zaleceniach akredytacji europejskiej (EA-04/16), raporcie technicznym Eurolab nr 1/2007, podręczniku Nordtest (2008) oraz na własnych doświadczeniach związanych z organizacją badań biegłości (PT) i porównań międzylaboratoryjnych (ILC) w latach 2004-2008. Omówiono trzy podejścia doświadczalne szacowania niepewności: (i) wewnątrzlaboratoryjne z wykorzystaniem precyzji pośredniej i wyników badań CRM, (ii) międzylaboratoryjne z wykorzystaniem precyzji pośredniej i wyników uczestnictwa w PT/ILC, (iii) międzylaboratoryjne z wykorzystaniem odchylenia standardowego z badań PT/ILC. Do oceny jakości wyników badań PT/ILC wykorzystano równania Horwitz'a i wskaźnik H (Horrat). Podano przykłady interpretacji wyników z wykorzystaniem niepewności pomiaru w odniesieniu do substancji szkodliwych, maksymalnych zawartości lub deklarowanych przez producenta parametrów produktu sprawdzanych w badaniach chemicznych.*

### **Wprowadzenie**

Zgodnie z zaleceniami normy PN-EN ISO/IEC 17025:2005 [7] i wymaganiami określonymi w niektórych przepisach, do oceny i interpretacji wyniku badania należy wykorzystać niepewność pomiaru. Rzeczywistej zawartości analitu zwykle nie znamy a wynik badania jest obarczony błędem. Dlatego wprowadzono pojęcie „niepewności pomiaru”, które zgodnie z definicją określa „parametr, związany z wynikiem pomiaru, charakteryzujący rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wartości mierzonej” [2]. Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2005 [7] zaleca w punkcie 5.4.6.2 aby laboratoria badawcze posiadały i stosowały procedury szacowania niepewności pomiaru. Przy szacowaniu niepewności należy uwzględniać nie tylko parametry metody (dane z walidacji) ale także dane z badań biegłości (PT) i porównań międzylaboratoryjnych (ILC), dane z badań certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM), doświadczenie laboratorium. W w/w normie stwierdza się, że szacowanie niepewności wyniku zależy od wymagań klienta i wąskiego zakresu tolerancji badanego składnika, będącego podstawą do podjęcia decyzji o zgodności ze specyfikacją. W przypadku gdy wynik badania wykracza poza określone tolerancje techniczne, laboratorium w porozumieniu z klientem powinno podać niepewność rozszerzoną wyniku ( $X \pm U$ ) celem prawidłowej interpretacji. Taki sposób podawania wyniku jest zgodny z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady Nr 882/2004 w sprawie kontroli urzędowych produktów żywnościowych i pasz. Rozporządzenie to wymaga, aby laboratoria upoważnione do badań w ramach urzędowego nadzoru

funkcjonowały zgodnie z zaleceniami normy ISO 17025 (Dz. Urz. UE L 165 z 30.04.2004 r., str. 1 - art. 12). Szacowanie niepewności metodą modelową wg GUM [2] może stwarzać trudności, zwłaszcza w przypadku równoległego badania wielu składników lub w przypadku nietrwałych analitów w nietrwałych matrycach (np. aminokwasy w żywności lub paszy, niektóre badania środowiskowe, badania materiałów biologicznych).

Celem referatu było wskazanie możliwości wykorzystania praktycznych podejść do szacowania niepewności. Uwaga zostanie zwrócona zwłaszcza na trzy podejścia doświadczalne: (i) wewnątrzlaboratoryjne z wykorzystaniem precyzji pośredniej (odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna) i wyników badań CRM, (ii) międzylaboratoryjne z wykorzystaniem precyzji pośredniej i wyników uczestnictwa w PT/ILC, (iii) międzylaboratoryjne z wykorzystaniem odchylenia standardowego z badań PT/ILC. Omówione zostaną także wyniki PT/ILC na podstawie których szacowano niepewność pomiaru i możliwości oceny precyzji PT/ILC za pomocą równania Horwitz'a w modyfikacji Thompsona. Podane zostaną także przykłady interpretacji wyników badań chemicznych w zależności od wymagań.

## Precyzja pośrednia

Precyzję procedury badawczej w laboratorium określa się podczas walidacji metody lub na podstawie pomiarów notowanych w kartach kontrolnych. Podczas walidacji określane jest zwykle odchylenie standardowe powtarzalności wewnątrzlaboratoryjnej lub odchylenie standardowe odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej zwane precyzją pośrednią (pomiar w tym samym laboratorium ale w różnym czasie, drugi wykonawca, różne wyposażenie, kalibracja). Do szacowania niepewności jest zalecana precyzja pośrednia (uwzględnia w większym stopniu rzeczywiste niepewności). Gdy przystępujemy do walidacji metody z reguły nie dysponujemy kartami kontrolnymi. W takim przypadku precyzję pośrednią można obliczyć z rozstępu pomiędzy powtórzeniami pomiarów badanego parametru, analizując podobne matryce, zgodnie z podręcznikiem Nordtest [3].

$$s = \frac{\text{rozstep}}{d} \quad (1)$$

Na przykład, dla dwóch niezależnych pomiarów badanej substancji w każdej próbce ocenianego materiału jednego typu należy obliczyć wartość średnią, różnicę pomiędzy pomiarami (rozstęp), różnicę względną w procentach a następnie średnią różnicę względną (%) dla wszystkich próbek. Zgodnie z wzorem (1) średni rozstęp podzielony przez współczynnik  $d$  stanowi odchylenie standardowe odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej  $s$  (dla pomiarów w dwóch powtórzeniach:  $n=2 \rightarrow d = 1,128$ ; dla  $n=3 \rightarrow d = 1,693$ ; dla  $n=8 \rightarrow d = 2,847$ ).

## Badania biegłości i porównania międzylaboratoryjne

Uczestnictwo w PT i/lub ILC stanowi ważny element systemu zapewnienia jakości w laboratorium. W latach 2004-2008 Krajowe Laboratorium Pasz (KLP) zorganizowało 31 badań PT/ILC w zakresie oznaczania składników pokarmowych (wilgotność, popiół, białko, tłuszcz, włókno skrobia, cukry), makroelementów (P, Ca, Mg, Na, K, chlorki) i mikroelementów (Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Se, J) dodatków paszowych (witamina A, witamina E, witamina B<sub>2</sub>, tryptofan, etoksyquin, mocznik), energii metabolicznej mieszanek paszowych dla drobiu (na podstawie wyników badań białka ogólnego, tłuszczu po hydrolizie, skrobi i cukrów), substancji niepożądanych (F, As, Cd, Pb, azotany(III), zanieczyszczenia botaniczne), produktów genetycznie zmodyfikowanych GMO (soja Roundup Ready,

kukurydza MON810). Badania przeprowadzono zgodnie z Przewodnikiem ISO/IEC 43-1:1997 [8]. W PT/ILC uczestniczyły głównie laboratoria Zakładów Higieny Weterynaryjnej (ZHW), laboratoria Instytutu Zootechniki-PIB w tym KLP, laboratoria uniwersytetów rolniczych, jednostek badawczych i producentów pasz. Na podstawie wyników PT/ILC oceniano kompetencje laboratoriów ZHW do wykonywania badań w ramach urzędowego nadzoru paszowego. Oceny dokonywano na podstawie wskaźników z (z-score). Precyzję PT i ILC oceniono na podstawie wskaźnika Horwitz'a zwanego Horrat H.

## Ocena precyzji PT/ILC

Do oceny jakości i precyzji wykonania PT/ILC i pośrednio do oceny kompetencji laboratoriów uczestniczących można wykorzystać równania Horwitz'a [4]. Równania zostały opracowane na podstawie wyników licznych badań międzylaboratoryjnych organizowanych przez FDA, głównie w obszarze badań żywności, pasz i preparatów farmaceutycznych. Horwitz znalazł i opisał za pomocą empirycznych równań zależność pomiędzy stężeniem oznaczanej substancji, wyrażonej jako niemianowany ułamek masy, a odchyleniem standardowym z badań międzylaboratoryjnych (zależność graficzna nosi nazwę trąbki Horwitz'a).

W przeprowadzonych badaniach PT/ILC wskaźnik Horrat obliczano stosując zmodyfikowany wzór wg Thompsona [9]. Wzór Thompsona, który należy stosować w przypadku gdy laboratoria wykonują badania różnymi metodami (PT, ILC), podano poniżej:

$$\sigma_p = 0,023 c^{0,826} \quad (2)$$

w którym:  $\sigma_p$  – docelowe odchylenie standardowe;  $c$  - stężenie wyrażone jako niemianowany ułamek masy. Wskaźnik Horrat H obliczono wg wzoru:  $\text{Horrat H} = \text{SD}_R / \sigma_p$ , w którym  $\text{SD}_R$  - odchylenie standardowe z PT/ILC. Analizując wartości H zamieszczone w Tabeli 1 można zaobserwować wzrost precyzji badań PT/ILC w danym obszarze w kolejnych latach (obniżanie się wskaźnika H). Jest to dowód na poprawę precyzji, jakości pracy i kompetencji laboratoriów, związanej także z uczestnictwem w PT/ILC.

**Tablica 1.** Ocena precyzji wybranych PT/ILC (pasze) i kompetencji laboratoriów uczestniczących w badaniach na podstawie wskaźnika Horrat H ( $0,5 < H < 2$ )

Wyszczególnienie	Lata / wskaźnik Horrat H				
	2004	2005	2006	2007	2008
Woda, popiół, białko, tłuszcz, włókno	1,7	0,9	0,9	0,8	1,0
Tłuszcz po hydrolizie	-	-	-	1,5	1,4
Makroelementy (Ca, P, Cl, Mg, Na, K)	1,9	1,1	1,2	1,2	1,3
Mikroelementy (Fe, Mn, Zn, Cu)	1,3	1,3	0,7	0,7	0,8
Tryptofan	-	-	1,6	0,9	-
Witamina A	-	-	1,1	1,0	-
Witamina E (octan tokoferolu)	-	-	1,4	1,5	-
Fluor w fosforanach	-	-	1,3	1,2	-
Selen w mieszankach i premiksach	-	-	-	0,8	1,1
Jod w mieszankach paszowych	-	-	-	2,3	1,3

### Podejście wewnątrzlaboratoryjne doświadczalne

W tym podejściu przy oszacowania niepewności pomiaru ( $u$ ) uwzględnia się dwie składowe: odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną ( $s$ ) jako miarę precyzji pomiaru i błąd systematyczny ( $b$  - *bias*), zgodnie z równaniem (3) wg raportu technicznego Eurolab [1].

$$u = \sqrt{s^2 + b^2} \quad (3)$$

Błąd systematyczny (*bias*) określa się za pomocą odchylenia wyników pomiaru od wartości odniesienia, np. badając CRM lub stosując metody odniesienia. Udział błędu systematycznego ( $b$ ) w niepewności pomiaru określany jest za pomocą średniego odchylenia wyników pomiarów ( $\Delta$ ), niepewności materiału odniesienia ( $u_{ref}$ ) i precyzji pomiarów podczas badania tego błędu ( $s$ ), (równanie 4 – wg RT Eurolab). Wartość wyrażenia  $s^2 / n$  jest mała i można ją pominąć - takie założenie przyjęto w podręczniku Nordtest [3]:

$$b = \sqrt{\Delta^2 + u_{ref}^2 + \frac{s^2}{n}} \quad (4)$$

W praktyce z różnych pomiarów uzyskuje się różne wartości błędu systematycznego. W takim przypadku dane można połączyć i określić uśrednione oszacowanie wartości błędu systematycznego ( $\Delta$ ) jako funkcję wielkości mierzonej zgodnie z poniższym wzorem (5).

$$\Delta = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}} \quad (5)$$

Szacowanie niepewności metod badawczych przy wykorzystaniu wyników badań CRM zostało z powodzeniem wykorzystane w badaniach własnych (Tablica 1).

**Tablica 2.** Niepewności badania wybranych składników i zanieczyszczeń pasz obliczone na podstawie podejścia doświadczalnego wewnątrzlaboratoryjnego z wykorzystaniem CRM

Lp.	Witamina	Rodzaj paszy	Stand. niep. złożona $u_c$ (%)	Niep. rozsz. $U = 2 \times u_c$ (%)	$U=2 \times CV$ (%)
1.	Jod	MPU	6,4	13,8	25*
2.	Jod	M-ki, mater.	7,5	15,0	25*
3	Kadm	M-ki, mater.	11,2	22,4	50*
4	Ołów	M-ki, mater.	7,5	15,0	50*
5	Witamina B <sub>1</sub>	Premiks	7,6	15,2	10**
6	Witamina B <sub>2</sub>	M-ka paszowa	7,5	15,0	20**
7	Witamina B <sub>2</sub>	Premiks	6,25	12,5	10**

Niemcy [5]\* Węgry [6]\*\*

W przypadku braku certyfikowanych materiałów odniesienia i braku możliwości przeprowadzenia innych badań błędu systematycznego w laboratorium (np. przy użyciu metod odniesienia) można oszacować bias na podstawie badań biegłości PT/ILC. Taki wariant został opisany poniżej.

### **Podejście wewnątrzlaboratoryjne doświadczalne z wykorzystaniem wyników PT/ILC**

Laboratorium uczestniczące w PT lub ILC może wykorzystać własne wyniki uczestnictwa do oszacowania niepewności pomiaru stosowanej metody/procedury badawczej. Wyniki laboratorium w PT i ILC oceniane są m.in. za pomocą wskaźnika  $z$  (z-score),  $z = (x - x_{wp} / s_{PT})$ , gdzie  $x$  – wynik laboratorium,  $x_{wp}$  – wartość przypisana,  $s_{PT}$  – odchylenie standardowe odtwarzalności w PT lub ILC. Gdy  $z \leq 2$  wynik oceniany jest jako zadowalający. Dla oszacowania błędu systematycznego dobrym parametrem jest różnica pomiędzy wartością przypisaną określona w PT/ILC a wynikiem laboratorium. Podobnie jak przy określaniu niepewności w podejściu wewnątrzlaboratoryjnym doświadczalnym, niepewność pomiaru ( $u$ ) jest równa pierwiastkowi z sumy kwadratów odchylenia standardowego odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej  $s$  i błędu systematycznego ( $b$ ) – równania (3) i (4). Przy tym podejściu dwie składowe niepewności uzyskuje się z różnych źródeł. Precyzję wyznacza się na podstawie własnych danych walidacyjnych, z rozstępu lub na podstawie pomiarów kart kontrolnych. Bias określa się na podstawie wyników PT lub ILC. Jeżeli są dostępne dane z kilku PT lub ILC (szerszy zakres matryc i stężeń – minimum 5-6) to oszacowanie błędu systematycznego można odnieść do pełnego zakresu pomiarowego. Szczegółowy opis szacowania niepewności na podstawie danych z PT i ILC zamieszczono w raporcie Eurolab [1] i podręczniku Nordtest [3]. Wyniki kilku badań własnych podano w poniższej Tablicy 3.

**Tablica 3.** Niepewności badania witamin A i E oraz wybranych aminokwasów w paszach na podstawie podejścia doświadczalnego międzylaboratoryjnego i wyników PT/ILC

Lp.	Witamina	Rodzaj paszy	Stand. niep. złożona $u_c$ (%)	Niep. rozsz. $U = 2 \times u_c$ (%)	$U=2 \times CV$ (%)
1	Witamina A	M-ka paszowa	7,6	15,2	25*
2	Witamina A	Premiks	6,8	13,6	10*
3	Witamina E	M-ka paszowa	5,8	11,6	20*
4	Witamina E	Premiks	6,0	12,0	10*
5	Lizyna	M-ka, mater.	4,5	9,0	10*
6	Metionina	M-ka, mater.	6,9	13,8	15*
7	Walina	M-ka, mater.	5,4	10,8	10*

Niemcy [5]\*

### Podejście wewnątrzlaboratoryjne z wykorzystaniem odchylenia standardowego z PT/ILC

Wytyczne Normalizacji Europejskiej EA-04/16 [10] zalecają szacowanie niepewności metod badań m.in. na podstawie PT/ILC w których uczestniczyło laboratorium. Zgodnie z wytycznymi jako złożoną niepewność standardową można przyjąć wartość odchylenia standardowego z PT/ILC. Niepewność rozszerzoną obliczamy mnożąc odchylenie standardowe (wyrażone w jednostkach masy lub w jednostkach względnych - %) przez 2 ( $k = 2$ ). Zastosowanie podwojonego odchylenia standardowego ( $2 \times SD$ ) z badań międzylaboratoryjnych jako rozszerzonej niepewności oznacza, że prawdopodobieństwo uzyskania powtórnego wyniku badania w przedziale  $\pm 2 \times SD$  w stosunku do wartości średniej wynosi 95%. Należy podkreślić, że omawiany tu sposób szacowania niepewności jest z powodzeniem stosowany w Niemczech przez laboratoria VDLUFA funkcjonujące w ramach urzędowego nadzoru paszowego. W Niemczech niepewności rozszerzone dla badanych parametrów i stężeń są publikowane przez VDLUFA i w sposób ciągły uaktualniane [5,11]. Podobny sposób szacowania niepewności stosowany jest przez węgierskie laboratoria funkcjonujące w ramach urzędowego nadzoru paszowego [6]. Poniżej podano przykłady obliczeń niepewności rozszerzonych na podstawie przeprowadzonych w kraju (lata 2004-2007) badań PT/ILC w porównaniu do niepewności stosowanych przez laboratoria niemieckie i węgierskie upoważnione do badań urzędowych pasz – Tablica 4. Stwierdzono zadowalającą zgodność wyników i porównywalny poziom kompetencji. Uwzględniając doświadczenia niemieckie i węgierskie oraz wyniki przeprowadzonych w kraju PT/ILC, można zatem zaproponować jednolity system szacowania niepewności i interpretacji wyników w ramach urzędowego nadzoru paszowego, obejmujący laboratoria upoważnione do sprawowania urzędowego nadzoru i laboratorium referencyjne (tab.5).

## Interpretacja wyników badań

Interpretacja wyników badań jest ważnym elementem kontroli jakości produktów. Na podstawie wyników podejmowane są decyzje o zgodności produktu z wymaganiami, które mogą mieć czasami poważne konsekwencje finansowe (wycofanie produktu z rynku, wstrzymanie produkcji). Laboratoria powinny pracować w udokumentowanym systemie zarządzania a wyniki wykonywanych badań powinny być wiarygodne.

**Tablica 4.** Niepewności rozszerzone badania składników pokarmowych i dodatków w paszach obliczone na podstawie wybranych wyników PT/ILC – porównanie danych

Badany składnik	Zakres zawartości	U=2 x CV(A) PT 2004-2007 Polska	U=2 x CV(A) VDLUFA Niemcy	U=2 x CV(A) Dane: Węgry
Wilgotność	5-10 g/100g	±5-6%	-	±8%
		±0,46 g/100g	±0,3 g/100g	-
Białko ogólne	10-20 g/100g	±2,5-3,0%	±2,5%	±4%
	> 20 g/100g	±0,8 g/100g	±0,8 g/100g	±0,8 g/100g
Tłuszcz surowy	do 5 g/100g	±0,35 g/100g	±0,4 g/100g	±0,4 g/100g
Włókno surowe	do 6 g/100g	±0,3 g/100g	±0,4 g/100g	±0,6 g/100g
Popiół surowy	5-10 g/100g	±6,0%	-	±8%
		±0,4 g/100g	±0,4 g/100g	-
Skrobia	>20 g/100g	±1,0-1,6 g/100g	±1 g/100g	±2 g/100g
Cukry	<20 g/100g	±0,8 g/100g	±0,5 g/100g	-
Chlorki	do 1 g/100g	±1-1,1 g/kg	±1 g/kg	±3 g/kg
Fosfor	do 1 g/100g	±0,4-0,7 g/kg	±0,6 g/kg	±1 g/kg
Wapń	1-2 g/100g	±5-12%	±10%	±10%
Magnez	do 1 g/100g	±7-8%	±10%	-
Sód	do 1g/100g	±10-14%	±12,5%	±12,5%
Potas	do 1 g/100g	±7-12%	±10%	±12,5%
Żelazo	>100 mg/kg	±12-20%	±15%	±15%
Mangan	>100 mg/kg	10-14%	±15%	±15%
Cynk	>100 mg/kg	±8-11%	±15%	±15%
Miedź	do 50 mg/kg	±14-22%	±25%	±30%
Selen	> 1 g/100g	±12-15%	±15%	±15%
Witamina A	< 10000 IU/kg	16-40%	±25%	±25%
	>3500000IU/kg	12%	±10%	±10%

Witamina E	< 150 mg/kg	20%	±20%	±20%
	> 0,75 g/kg	10-25%	±10%	±10%
Etoksyquin	10-110 mg/kg	± 12-20%	-	±25%
Tryptofan	poniżej 2 g/100g	± 11-20%	±15%	±15%

W przepisach „prawa paszowego” i „prawa żywnościowego” występują różne określenia, które powinny być prawidłowo odniesione do interpretowanego wyniku i powiązane z wymaganiami w odpowiednich przepisach. „Dopuszczalna zawartość” lub „dopuszczalny poziom” – te określenia dotyczą substancji niepożądanych i szkodliwych w żywności, paszach, próbkach środowiskowych, innych materiałach lub produktach. „Maksymalna zawartość” – to określenie dotyczy zwykle substancji czynnych, np. dodatków do pasz i żywności, i służy do oceny zgodności zawartości badanego składnika z maksymalną zawartością określoną w przepisach.

**Tablica 6.** Niepewność badania wybranych składników paszach obliczone na podstawie wyników PT/ILC (2004-2008) z udziałem laboratoriów ZHW

Badany składnik	Zakres zawartości	Niepewność rozszerzona ( 2 x SDR)
Wilgotność	$c \leq 50$ g/kg	±3 g/kg
	50 g/kg < $c \leq 100$ g/kg	±5%
	100 g/kg < $c \leq 150$ g/kg	±5 g/kg
Białko ogólne	$c \leq 100$ g/kg	±4 g/kg
	100 g/kg < $c \leq 200$ g/kg	±4%
	200 g/kg < $c \leq 300$ g/kg	±8 g/kg
	$c > 300$ g/kg	±3%
Tłuszcz surowy	$c \leq 50$ g/kg	±4 g/kg
	50 g/kg < $c \leq 100$ g/kg	±8%
Włókno surowe	$c \leq 60$ g/kg	±4 g/kg
	50 g/kg < $c \leq 120$ g/kg	±6%
	$c > 120$ g/kg	±8 g/kg
Skrobia	$c \leq 100$ g/kg	±8 g/kg
	100 g/kg < $c \leq 200$ g/kg	±8%
	$c > 200$ g/kg	±16 g/kg
Cukry	$c \leq 100$ g/kg	±6 g/kg
	$c > 100$ g/kg	±6%
Chlorek sodu (jako Cl)	$c \leq 10$ g/kg	±1 g/kg
	10 g/kg < $c \leq 50$ g/kg	±10%
Fosfor	$c \leq 10$ g/kg	±0,7 g/kg
	10 g/kg < $c \leq 150$ g/kg	±7%
Wapń	$c \leq 5$ g/kg	±0,5 g/kg
	5 g/kg < $c \leq 50$ g/kg	±10%
	50 g/kg < $c \leq 100$ g/kg	±5 g/kg

Magnez	$c \leq 2 \text{ g/kg}$ $2 \text{ g/kg} < c \leq 50 \text{ g/kg}$	$\pm 0,2 \text{ g/kg}$ $\pm 10\%$
Sód	$c \leq 2 \text{ g/kg}$ $2 \text{ g/kg} < c \leq 50 \text{ g/kg}$	$\pm 0,2 \text{ g/kg}$ $\pm 10\%$
Cynk	$c \leq 50 \text{ mg/kg}$ $50 \text{ mg/kg} < c \leq 100 \text{ mg/kg}$ $c > 100 \text{ mg/kg}$	$\pm 25\%$ $\pm 10 \text{ mg/kg}$ $\pm 15\%$
Miedź	$c \leq 50 \text{ mg/kg}$ $50 \text{ mg/kg} < c \leq 100 \text{ mg/kg}$ $c > 100 \text{ mg/kg}$	$\pm 25\%$ $\pm 10 \text{ mg/kg}$ $\pm 15\%$
Witamina E (octan tokoferolu)	$c \leq 150 \text{ mg/kg}$ $150 \text{ mg/kg} < c \leq 200 \text{ mg/kg}$ $c > 200 \text{ mg/kg}$	$\pm 20\%$ $30 \text{ mg/kg}$ $\pm 15\%$
Tryptofan	do $20 \text{ g/kg}$	$\pm 15\%$

„Granice tolerancji” dotyczą np. zawartości składników pokarmowych żywności i pasz deklarowanych przez producenta. W przypadku substancji niepożądanych i szkodliwych zaleca się aby wynik badania, skorygowany na pełny odzysk, podać jako  $X \pm U$ , gdzie X to wynik analizy a U rozszerzona niepewność przy  $k=2$ . W przypadku składników pokarmowych i dodatków paszowych, wyniki należy podawać w podobny sposób, tj. wartość średnią przeliczona na pełny odzysk z niepewnością rozszerzoną, przy współczynniku rozszerzenia  $k = 2$  ( $X \pm U$ ). W podsumowaniu można przedstawić następujące wnioski dotyczące stosowania niepewności w interpretacji wyników badań chemicznych, zwłaszcza na potrzeby monitorowania jakości i bezpieczeństwa produktów żywnościowych i pasz w ramach urzędowego nadzoru a także na potrzeby monitorowania środowiska:

1. W przypadku badania substancji niepożądanych i szkodliwych w żywności, paszach lub w środowisku, punktem odniesienia jest dopuszczalna zawartość (dopuszczalny poziom) niepożądanej substancji. Wynik badania powinien być traktowany jako niezgodny z wymaganiami gdy dolna granica przedziału niepewności pomiaru jest wyższa od dopuszczalnego poziomu.
2. W przypadku niektórych dodatków do żywności, paszy lub innych produktów, przepisy mogą ograniczać ilości dodawanej substancji przez określenie jej maksymalnej zawartości w produkcie. Wynik badania może być interpretowany jako niezgodny z wymaganiami określonymi w przepisach gdy dolna granica przedziału niepewności wyniku jest wyższa od maksymalnej zawartości.
3. Oceniając granice tolerancji (granice techniczne) zawartości danego składnika w produkcie należy porównać przedział tolerancji określony w przepisach prawa (min-max) i niepewność pomiaru. W przypadku oceny deklarowanej zawartości składnika w produkcie, wynik badania powinien być interpretowany jako niezgodny z deklaracją producenta gdy górna granica niepewności wyniku leży poniżej dolnego przedziału tolerancji (niedobór składnika), lub odwrotnie, gdy dolna granica niepewności wyniku jest wyższa od górnej granicy przedziału tolerancji (nadmiar składnika).

## Literatura

1. EUROLAB Technical Report 1/2007. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation, Eurolab, Paris 2007. Wydanie polskie: Niepewność pomiaru raz jeszcze. Różne podejścia do szacowania niepewności. Biuletyn Informacyjny Klubu POLLAB Nr 1/48/2007.
2. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, OIML. ISO, Geneva Switzerland, 1<sup>st</sup> Edition 1993, Corrected and reprinted 1995. Wyd. polskie: Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik. Wyd. GUM, Warszawa 1999.
3. Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. Nordtest TR 537, Version 3, 2008. Wydanie polskie: Podręcznik obliczania niepewności pomiaru w laboratoriach środowiskowych. Biuletyn Informacyjny Klubu POLLAB Nr 2/51/2008.
4. Horwitz W., Albert R.: The Horwitz Ratio (HorRat). A useful index of method performance with respect to precision. J AOAC International 2006, 89, 1095-1109.
5. Schönherr J., Peterhänsel M.: Zur Untersuchung von Futtermitteln Testing of feeds. Neue ausgabe der analysenspielfläche des VDLUFA. Kraftfutter, 7-8/2008, 20-27.
6. Permissible deviations in the interlaboratory tests. Departmental Order No: 43/2003 (IV.26) FVM, Annex 15, Ministry of Agriculture, Hungary 2003.
7. Polska Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących
8. Przewodnik ISO/IEC 43-1: 1997. Badanie biegłości poprzez porównania międzylaboratoryjne. Część 1. Projektowanie i realizacja programów badania biegłości.
9. Thompson, M.: The amazing Horwitz function. AMC Technical Brief No. 17, July 2004 (amc\amctb\statssc\horwitzb\_v2.doc).
10. Wytyczne Akredytacji Europejskiej EA-04/16 dotyczące wyrażania niepewności w badaniach ilościowych. PCA 2007. [www.pca.gov.pl](http://www.pca.gov.pl)
11. VDLUFA-methodenbuch. Band III. Die chemische Untersuchung von Futtermitteln. VDLUFA – Verlag, Darmstadt 2004.

Roman Sęk  
Inspekcja Weterynaryjna  
Zakład Higieny Weterynaryjnej w Bydgoszczy

## Wymagania techniczne normy PN-EN ISO/IEC 17025, a specyficzne problemy w laboratorium analizującym złożone matryce paszowe. Rozważania i przesłanki do dyskusji.

*Specyficzne uwarunkowania występujące w laboratorium chemicznego badania środków żywienia zwierząt i wynikające stąd szczególne problemy są powodem, dla którego chciałbym zająć przez chwilę Państwa uwagę. Pracownia o niezbyt licznej kadrze, nie nastawiona na wykonywanie olbrzymiej ilości „monotematycznych oznaczeń” musi wypełniać wymagania normy tak samo, jak duże laboratoria. Sterowanie jakością badań w tym przypadku napotyka szereg problemów natury ekonomicznej, organizacyjnej i technicznej. Złożoność matryc „paszowych” i ich różnorodność powoduje konieczność niemal indywidualnego podejścia do każdej próbki, a funkcjonujące normatywy w zakresie metod badawczych, często przeniesione wprost z innych dziedzin analitycznych – nie ułatwiają zadania.*

### 1. Zarządzanie personelem

#### 1.1. Ograniczenia:

##### 1.1.1. Zróżnicowany, szeroki zakres analiz (duża ilość metod analitycznych)

W laboratoriach wykonujących szeroki zakres analiz na złożonych i niepowtarzalnych matrycach, przy małych „seriach” oznaczeń:

1. Personel nadzorujący badania oraz autoryzujący wyniki badań musi poza dogłębną wiedzą analityczną związaną ze znajomością procedur badawczych i obsługi wyposażenia, posiadać zdolności wnioskowania analitycznego. Konieczność ciągłego nadzorowania wielu procesów analitycznych w jednym czasie wymaga dobrej organizacji pracy i dbałości o zgranie zespołu pracowni.
2. Personel analityczny musi być wszechstronny w sensie analitycznym, mogący się nawzajem zastępować w toku wykonywania analiz (wbrew opiniom ferowanym przez niezających problemu – uzyskanie odpowiedniego poziomu kompetencji wymaga minimum 3-5 lat pracy pod okiem doświadczonego praktyka). Brak jest możliwości specjalizacji w wykonywaniu poszczególnych analiz lub przypisania personelu do poszczególnych technik analitycznych. Analizy wykonywane są pojedynczo lub w krótkich seriach, często w długich odstępach czasowych.

### 1.1.2. Zróżnicowane matryce próbek o wysokim stopniu złożoności

W pracowni występuje konieczność ciągłego czuwania nad procesem przygotowania próbek. Dla niemal każdej próbki musi być ustalony indywidualnie sposób jej przygotowania do analizy, uwzględniający jej właściwości fizykochemiczne i przewidywaną wielkość naważki wynikającą z koncentracji analitu. Często występujący brak dostatecznej ilości informacji o próbce prowadzi do konieczności powtórnego wykonania badania lub w najlepszym razie ponownego pomiaru.

### 1.1.3. Homogeniczność próbek

Sposób rozmieszczenia składników próbki, wynikający z zastosowanych rozwiązań techniczno-produkcyjnych, utrudnia lub nawet uniemożliwia uzyskanie powtarzalnych wyników analiz. Przykładem może tu być powszechne używanie do bilansowania dawki pokarmowej „kapsułowanej” witaminy A i E, szczególnie produkowanej w Chinach. W tym przypadku powtarzalność analizy zapewnić może praca na próbce analitycznej o masie powyżej 100g. Podobnie dodatki makro- i mikro-elementów zawarte są w kryształach siarczanu miedzi.

### 1.1.4. Brak możliwości planowania zadań analitycznych

Klient nasz pan – często dochodzi do „wysypu” próbek; nawet próbki monitoringowe lepiej pobiera się w ostatnim tygodniu okresu sprawozdawczego.

### 1.1.5. Konieczności prowadzenia gospodarki magazynowej, przetargów,

Planowania zakupów sprzętu, odczynników, przewidywanie rzeczy nieprzewidywalnych, wdrażanie nowego sprzętu i procedur badawczych... też wymagają działań zasobu ludzkiego. O absencji pisać nie wypada, pochwalić się więc frekwencją personelu za rok 2008, która wliczając pracownika zatrudnionego na zastępstwo wyniosła aż nieco ponad 50% (bez komentarza).

## 1.2. Działania organizacyjne

### 1.2.1. Procedury i instrukcje

Procedury i instrukcje muszą być tak skonstruowane, by dostępność niezbędnych informacji była jak najbardziej prosta i nieabsorbująca; w naszej pracowni rolę „systemu podpowiedzi” stanowią karty badania skonstruowane tak, by zawierały wszystkie niezbędne w postępowaniu analitycznym dane.

### 1.2.2. Dyspozycyjność nadzorujących badanie

Personel pracowni ma stałe poczucie bezpieczeństwa przez świadomość, że w każdej chwili może liczyć na pomoc merytoryczną nadzorującego badanie i możliwość korzystania z jego doświadczenia.

### 1.2.3. Organizacja pracy

Organizacja czasu pracy musi uwzględniać wymagania metod instrumentalnych: próbki przygotowywane są z rana, by analizy mogły być zakończone w tym samym dniu. Część personelu rozpoczyna pracę wcześniej. Problemy analityczne i sprzętowe wymagają pozostawiania po godzinach, które nie są u nas płatne, a ich „wybieranie” to kolejny problem dla KP.

### 1.2.4. System kontroli bieżącej

Tam, gdzie to tylko możliwe – poprawność procesu analitycznego kontrolowana jest działaniami na wzorcach lub własnych materiałach kontrolnych.

## 2. Monitorowanie warunków środowiska

Pomieszczenia pracowni wyposażone są w klimatyzatory, również z możliwością dogrzewania pomieszczeń – funkcja przydatna zimą; zapisy wykonywane są 1 x dziennie w zakresie temperatury pomieszczeń i urządzeń chłodząco – zamrażających i weryfikowane na zgodność z wyznaczonymi wartościami granicznymi. Większość urządzeń pracuje w szerokim zakresie temperatur i wilgotności. W pracowni obowiązuje zasada używania roztworów o temperaturze pokojowej, szczególnie istotnej przy stosowaniu rozpuszczalników organicznych przechowywanych w lodówkach.

Wpływ ciśnienia atmosferycznego w zakresie wykonywanych w pracowni analiz jest pomijalny w związku ze znikomym jego wpływem na budżet niepewności wyniku badania. Próbkę przetrzymywane są w hermetycznie zamykanych pojemnikach plastikowych, w celu zabezpieczenia przed zmianami wilgotności. Laboranci uczuleni są na wszelkiego rodzaju odstępstwa od „normalności analitycznej” (np. „płynięcie wagi” podczas ważenia próbki) i na bieżąco uzgadniają sposób postępowania z nadzorującym badanie.

## 3. Nadzór nad wyposażeniem

### 3.1. Dobór wyposażenia do określonych celów analitycznych.

W analizie pasz należy pamiętać, że dążenie do wprowadzania najnowocześniejszego wyposażenia, cechującego się najwyższym poziomem czułości nie zawsze jest działaniem rozsądnym. Należy uwzględniać wysokie obciążenie próbek matrycą, która składa się z materii organicznej i nieorganicznej, tworzącej mieszaniny o nieograniczonej liczbie kombinacji w zakresie stężeń od 0-100% i zawartości suchej masy do 100%. Zwracamy uwagę na odporność wyposażenia na obciążenia matrycą i pytamy dostawców o sprawdzone aplikacje w zakresie interesujących nas oznaczeń.

Przy pojedynczych oznaczeniach skomplikowane systemy automatyczne też nie usprawniają pracy, często zaś stanowią dodatkowy koszt i problem serwisowy.

Przykładem szczególnym może być aparat Scheiblera-Dietricha z lat XXX minionego stulecia do oznaczania węglanów w paszach. To proste, a mimo to dokładne i niezmiernie tanie w eksploatacji urządzenie, daje możliwość wykonywania szybkich oznaczeń.

### 3.2. Legalizacja i wzorcowanie.

Jako instytucja wykonująca działania z urzędu przeprowadzamy legalizację wag zgodnie z obowiązującym prawem. Zmuszeni jesteśmy wykonywać również wzorcowanie wag, ponieważ Urzędy Miar nie wpisują wyników uzyskanych w procesie legalizacji, jak to niegdyś czyniły (na wniosek zlecającego legalizację). PCA nie akceptuje wprost świadectwa legalizacji wagi, jako dokumentu wystarczającego do potwierdzenia spójności pomiarowej mimo, że samo ważenie w budżecie niepewności wykonywanych w naszym laboratorium badań ma bardzo mały udział w ogólnej niepewności wyniku badania.

Wzorcowaniu poddajemy też 2 cyfrowe termometry, które w całym zakresie potrzeb wykorzystujemy do okresowych sprawdzeń termometrów kontrolnych i temperatury w wyposażeniu, zgodnie z harmonogramem sprawdzeń okresowych.

### 3.3. Przeglądy i konserwacje

Współczesne wyposażenie stosowane w analityce jest w większości przypadków wykonane w sposób zapewniający długotrwałą eksploatację i niezawodność. Z reguły producenci oferują w zakresie swych usług stosowne działania, ale nie są one obligatoryjne i poza wymienionymi w instrukcjach do wyposażenia czynnościami bieżącej i okresowej obsługi oraz wymianami bieżącymi elementów zużywalnych, przez długie okresy nie wymagają ingerencji serwisu. Względy ekonomiczne oraz wiedza inżynierska kierownictwa technicznego odpowiedzialnego za eksploatację wyposażenia i umiejętne korzystanie z możliwości, jakie daje myślenie w analityce, stanowią najlepszą gwarancję poprawnego działania wyposażenia w laboratorium badawczym. Zasadzie tej nie podlegają jedynie wymagania bezpieczeństwa, jeżeli takowe wyszczególnia producent dla danego rodzaju wyposażenia.

### 3.4. Kryteria istotne w nadzorze nad wyposażeniem

#### 3.4.1. Określenie wpływu poszczególnych urządzeń na wynik badania

Tam, gdzie to konieczne należy określić warunki lub zasady jego użycia w procedurze badawczej lub instrukcji do danego oznaczenia (pytanie dla dociekliwych: z jaką dokładnością musimy odważyć ok. 50g próbki paszy, by niedokładność ważenia nie wpłynęła w sposób istotny na wynik analizy, przy założeniu niepewności metody na poziomie  $\pm 10\%$  ?),

3.4.2. Zmysły ludzkie są często najlepszym detektorem i odbiornikiem informacji; nie widzę potrzeby potwierdzania termometrem wyposażonym w certyfikat wzorcowania faktu wrzenia wody w naczyniu; skuteczność mieszania próbki w procesie ekstrakcji, mimo cyfrowo ustawianych parametrów mieszania jednak najprościej i najpewniej ocenić wzrokowo!

3.4.3. W procedurach badawczych stosować elementy kontrolne (wzorce, CRM, RM) w celu kontroli procesu analitycznego. Uzyskiwane tą drogą informacje zbierać i analizować na bieżąco lub weryfikować w oparciu o ustalone kryteria. Poprawne wyniki działań kontrolnych potwierdzają poprawne działania zaangażowanego w proces analityczny wyposażenia.

3.4.4. Weryfikować w sensie logicznym wszelkie pomysły podsuwane przez dostawców sprzętu, informacje „zasłyszane”, a nawet sugestie audytorów,

3.4.5. Nie bać się myśleć „analitycznie”! (ten punkt powinien być wymieniany zawsze jako pierwszy).

## 4. Niepewność pomiaru

Moim wystąpieniem będę próbował wywołać (mam nadzieję) szerszą dyskusję nad problemem wyznaczania niepewności dla wyniku pomiaru.

W normę PN-EN ISO/IEC 17025: 2005 wpisano wymóg szacowania niepewności wyniku pomiaru. Wymagania stawiane dla wzorcowania i bania określono wspólnie i muszę przyznać, że nawet biorąc pod uwagę wszystkie zastrzeżenia było to posunięcie bardzo śmiałe, by nie użyć sformułowania „odważne”.

Może na chwilę zatrzymamy się nad definicjami podstawowymi.

#### 4.1. Pomiar a badanie

Pomiar – jako działanie najczęściej pojedyncze, dla celów statystycznych wykonywane wielokrotnie na tym samym obiekcie, względem parametru określonego przez międzynarodowy system jednostek miar SI, gdzie zasadniczo największe znaczenie ma przyrząd pomiarowy,

Badanie należy traktować jako proces, w czasie którego może być wykonanych kilka pomiarów, umiejscowionych pomiędzy kilkoma innymi działaniami opisanymi przez procedurę. Parametr jest często opisowy, a same pomiary mają stosunkowo niewielki udział w ogólnej niepewności wyniku badania.

#### 4.2. Składowe niepewności i ważenie ich istotności z uwzględnieniem pomiarów i działań proceduralnych; parametry fizyczne, chemiczne i opisowe

Niepewność całkowita stanowi sumę wielorakich wpływów zmiennych, których liczba wzrasta wraz ze wzrostem złożoności działania poddawanego ocenie statystycznej. Prostsze działanie zwane pomiarem - łatwiej ogarnąć jest procedurą postępowania, stąd końcowa niepewność całkowita takiego działania jest stosunkowo bardzo mała i dająca się obliczyć. Wraz ze wzrostem złożoności działania błędy popełniane na poszczególnych etapach postępowania nakładają się na siebie i sumują. Ich istotność warunkująca wpływ na niepewność całkowitą jest różna. Dogłębna znajomość procedury i „wiedza inżynierska” oraz zdolność wnioskowania analitycznego pozwalają na określenie ważności poszczególnych składowych i ich udział/wpływ na niepewność całkowitą. Ta wiedza, (którą można również uzyskać w pewnym zakresie w trakcie testowania odporności metody badawczej) jest niezwykle istotna przy rozwiązywaniu problemów analitycznych, których nie da się wyeliminować, szczególnie w odniesieniu do badań wykonywanych na różnorodnych matrycach próbek. Dokładnego wyliczenia całkowitej niepewności wyniku badania nie da się obliczyć, ale można starać się ją oszacować.

Parametry opisowe w sposób istotny wyróżniają się spośród stosunkowo jasno sformułowanych parametrów fizycznych i (w wielu przypadkach) chemicznych. Nie występują dla nich z reguły proste wzorce odniesienia. Bywają natomiast dostępne CRM. Parametr opisowy często formułowany jako postępowanie ujęte w procedurze normatywnej i określany może być mniej-więcej następująco:” jeżeli czynności tu opisane wykonasz dokładnie jak zapisano, to to, co otrzymasz jest właśnie tym, czego szukasz”. Przykładem parametru opisowego może być np. włókno surowe, białko strawne itp.

#### 4.3. Niepewność pomiaru, niepewność wyniku badania, niepewność metody badawczej

**Niepewność metody badawczej** wynika z jej specyfiki i obejmuje wyposażenie, odczynniki, materiały pomocnicze, wpływ środowiska. Te parametry można określić poddając analizie wzorce o znanej czystości. W pracy laboratoryjnej nie da się uniknąć wpływu czynnika ludzkiego ani czasu, więc niepewność metody wyznacza się w warunkach powtarzalności i szerzej – odtwarzalności. Niepewność metody jako związany z nią parametr można dosyć ściśle wyznaczyć, pod warunkiem ujednoczenia sposobu jej wyznaczania dla poszczególnych technik analitycznych.

**Niepewność pomiaru** poza składową niepewności metody zawiera składową pochodzącą z matrycy badanej próbki, a której wpływ na wynik badania może być istotny. Mniejszy problem stanowią ściśle zdefiniowane matryce, szczególnie te, które dostępne są w formie CRM. Wyliczenie też niepewności pomiaru w procesie pomiarowym nie powinno też stanowić znaczącego problemu.

W każdym przypadku nieznaną tzn. nie zdefiniowaną szczegółowo i jednoznacznie matrycy (przy braku odpowiednich – o przypisanej nieistotnie małej niepewności CRM) mówienie o

niepewności wyniku może jedynie wprowadzać błędne pojęcie co do niepewności pomiaru. Wspomnę tu jeszcze tylko o problemie analiz pojedynczych i podwójnych tej samej próbki, o współczynnikach przeliczeniowych z testu T-Studenta dla założonych poziomów ufności i stopni swobody, które do wyliczenia niepewności pomiaru należałoby uwzględnić. Istotna też powinna być analiza matrycy np. na podstawie badań podwójnych, w celu wykazania, że matryca próbki badanej nie odbiega w sensie formalnym (np. względem uzyskanego rozstępu) od próbki wykorzystanej do walidacji metody.

Dosyć duża dowolność we wnioskowaniu statystycznym, szczególnie wynikająca ze stosowania różnych sposobów i kryteriów pozyskiwania informacji do obróbki statystycznej powoduje, że poszczególne laboratoria używają tych samych słów mówiąc o zupełnie różnych rzeczach.

Zamiast przypisywać niepewność wynikowi – bardziej racjonalna (być może) byłaby informacja o niepewności zastosowanej metody badawczej.

Bardzo ciekawym pomysłem, zaczerpniętym z doświadczeń niemieckich jest koncepcja dr Korola z Krajowego Laboratorium Paszowego w Lublinie oszacowania niepewności metody badawczej w oparciu o wyniki badań biegłości przeprowadzanych w ramach zadań Laboratorium Referencyjnego w zakresie urzędowego badania pasz. Tak ustalone parametry służą do interpretacji wyników badań wykonywanych w nadzorze urzędowym.

W podsumowaniu tego punktu wysunę tezę, że kwestia wymogu przypisywania niepewności pomiaru w odniesieniu do wyników badań, wymaga uszczegółowienia przez ustalenie obowiązujących zasad szacowania niepewności w zakresie co najmniej poszczególnych technik analitycznych.

## **5. Proces myślenia w systemie jakości**

### **5.1. Metody znormalizowane względem znanych i rozpoznanych analitów i matryc.**

Takie metody nie wymagają szczegółowego postępowania walidacyjnego; zasady oznaczeń są z reguły dobrze rozpoznane i opisane. Dostęp do materiałów odniesienia i wolnych od analitu matryc nie nastręcza szczególnych trudności; organizowane są też często i w szerokim zakresie badania biegłości.

### **5.2. Wyzwania wobec analizy złożonych analitów w matrycy „paszowej”.**

5.2.1. Matryca „paszowa” cechuje się dużą koncentracją suchej masy w granicach 90 – 100%. Olbrzymie zróżnicowanie zawartości składników organicznych jak i nieorganicznych, które w nieskończonej ilości kombinacji tworzą nieprzewidywalne w sensie składu mieszaniny - stanowią nie lada wyzwanie analityczne. Selektywne oczyszczanie i wyodrębnianie analitu dla HPLC jest ciągle ograniczone. Złożone związki typu mikotoksyny czy antybiotyki, stanowiące bio-produkty, ostatnio szczególnie często produkowane w dalekich krajach Wschodu i wymagają specjalnego podejścia. Coraz więcej oznaczeń można wykonać korzystając z kolumn immunoafinitywnych produkowanych do wykorzystania w SPE. Ten sposób wydzielania analitu z matrycy jest na dzień dzisiejszy najlepszy. Większość oznaczeń bazuje na ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi, przy niskim poziomie selekcji składników. Kolumny HPLC nie radzą sobie do końca z mocno obciążającą je matrycą próbki, z której ma być wydzielony i oznaczony ilościowo analit. Stwarza to konieczność specyficznego podejścia do „pików duchów”, potwierdzanie obecności analitu dodatkiem standardu na określonym

poziomie oznaczenia. Wbrew opiniom często proste metody jakościowe ułatwiają ustrzeżenia się błędów. Technika TLC w wielu oznaczeniach skutecznie wspiera HPLC.

5.2.2. Niepełne informacje, jakie otrzymujemy o składzie przekazywanej do badania próbki powoduje konieczność ponownego badania tej samej próbki, po skorygowaniu jej naważki, lub powtórzenia pomiaru po zatężeniu (jeśli możliwe) lub rozcieńczeniu próbki. Dodać należy, że pojedynczy rozdział chromatograficzny trwa niejednokrotnie ok. 1 godziny, a proces przygotowania próbki czasami kilka dni.

5.2.3. Poważny problem analityczny wynika z poziomu homogeniczności „pasz”. Przyjmuje się, że rozmieszczenie składników (wymieszanie) jest zadawalające, gdy CV oznaczanego składnika pobranego losowo w pięciu miejscach partii paszy da wynik nie wyższy niż 10%.

5.2.4. W technikach spektroskopowych wpływy matrycy mogą przysparzać wielu problemów. Oznaczanie azotynów metodą stosowaną dla mięsnych produktów spożywczych bez odjęcia matrycy próbki (ta sama próbka przed reakcją barwną) daje dla pasz wyniki wybitnie zawyżone, często fałszywie dodatnie.

5.2.6. W AAS wpływy matrycowe są na tyle znaczące, że oznaczenia należy wykonywać na bardzo mocno rozcieńczonych próbkach, weryfikując często uzyskane wyniki metodą dodatku wzorca. Zdarza się, że ta sama próbka „mierzona” z zastosowaniem dwóch różnych modyfikatorów dać wyniki analizy różniące się w sposób istotny.

## **Podsumowanie:**

Myślenie analityczne i kompetencja, przy świadomości źródeł niepewności, w połączeniu z ciągłym analizowaniem uzyskiwanych w procesach badawczych informacji – stanowi o pewności analitycznej.

Moją zachętę do „stosowania myślenia w systemie jakości” proszę traktować z pewną dozą „ograniczonego zaufania”. Uczciwość wobec słuchaczy wymaga stwierdzenia, że w znanych mi przypadkach - z reguły nie była i nie jest mile widziana. Analityka chemiczna wyklucza działania bezmyślne, toteż na przekór trendom mam zamysł pozostać w kręgu myślących.

