



Klub Polskich
Laboratoriów
Badawczych
POLLAB

XXI Sympozjum

**Zapewnienie jakości
wyników pomiarów
i badań w działalności
laboratoriów**

Jachranka / Zakopane, 2015 r.



Klub Polskich
Laboratoriów
Badawczych
POLLAB

XXI Sympozjum

**Zapewnienie jakości
wyników pomiarów i badań
w działalności laboratoriów**

Jachranka / Zakopane, 2015 r.

Informacje o wydaniu

Symposium Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB
o charakterze szkoleniowym

Materiały szkoleniowe – wydanie 1

Praca zbiorowa pod redakcją: Krystyny Krzyśko – Prezesa Klubu POLLAB

Wydrukowano z materiałów dostarczonych przez autorów

Nakład 500 egz.

Wydawca:

Klub Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB

ul. Kłobucka 23A

02-699 Warszawa

www.pollab.pl

Projekt okładki, skład i druk:

Wydawnictwo MALAMUT

ul. St. Kostki Potockiego 2G lok.78, 02-958 Warszawa

www.malamut.pl

ISBN 978-83-923010-8-0

Warszawa, 2015

Szanowni Państwo! Uczestnicy symposium

Zarząd Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB, odnosząc się do problemów i propozycji tematów zgłaszanych przez Członków Klubu, dołożył wszelkich starań, aby tematyka symposium przyczyniła się do rozwoju oraz potwierdzenia kompetencji laboratoriów do badań, których wyniki będą jedynie wiarygodne, rzetelne i użyteczne.

Celem XXI Symposium Klubu POLLAB będzie wymiana doświadczeń i dobrych praktyk z zakresu zapewnienia jakości wyników pomiarów i badań. Osiągnięcie postawionego celu będzie możliwe za sprawą znakomitych referatów naszych prelegentów, wśród których znajdują się przedstawiciele Polskiego Centrum Akredytacji, Głównego Urzędu Miar, profesorzy wyższych uczelni oraz praktycy akredytowanych organizacji, członków Klubu POLLAB.

W imieniu Zarządu Klubu Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB wyrażam podziękowanie wszystkim Autorom referatów za przygotowanie wystąpień merytorycznych oraz podzielenie się swoim doświadczeniem z uczestnikami symposium.

Wszystkim uczestnikom symposium życzę korzyści i satysfakcji z udziału w naszym symposium. Wyrażam przekonanie, że zdobyta wiedza oraz wymiana doświadczeń, przyczynią się do pokonywania trudności z którymi spotykają się Państwo w swojej działalności badawczej.

Życzę Państwu owocnej lektury, ponadto mam nadzieję, że doskonała atmosfera integracyjna XXI Symposium będzie kolejną okazją do odnowienia kontaktów, nawiązania nowych oraz wymiany posiadanych doświadczeń.

Krystyna Krzyśko
Prezes Klubu POLLAB

SPIS TREŚCI

1. Narzędzia systemu kontroli i zapewnienia jakości wyników pomiarów – <i>Piotr Konieczka</i>	1
2. Jakość wyników pomiarów i badań laboratoriów akredytowanych i nieakredytowanych w opinii organizatora badań biegłości – <i>Aleksandra Burczyk</i>	5
3. Homogeniczność próbki laboratoryjnej i jej wpływ na wyniki badań – <i>Waldemar Korol, Grażyna Bielecka, Jolanta Rubaj, Sławomir Walczyński</i>	13
4. Wymagania Państwowej Inspekcji Sanitarnej przy zatwierdzaniu laboratoriów do badania wody na przykładzie województwa wielkopolskiego – <i>Maria Wasiak</i>	21
5. Ustalanie okresów między wzorcowaniami przyrządów pomiarowych – <i>Wojciech Hyk</i>	23
6. Ocena zgodności a metrologia przemysłowa. Zapewnienie jakości wyposażenia pomiarowego na przykładzie wag elektronicznych. – <i>Jacek Pilecki</i>	27
7. Zapewnienie jakości wzorcowań i pomiarów z perspektywy działalności i doświadczeń Głównego Urzędu Miar – <i>Elżbieta Michniewicz</i>	35

Narzędzia systemu kontroli i zapewnienia jakości wyników pomiarów

Wyniki, które winny być źródłem informacji analitycznej, są uzyskiwane w następstwie przeprowadzanych pomiarów. W tym celu stosuje się odpowiednie „narzędzia analityczne”, do których należą procedury analityczne i urządzenia kontrolno-pomiarowe. „Narzędzia” te muszą być właściwie przygotowane do pracy, tak aby uzyskiwane wyniki były miarodajne, czyli aby odzwierciedlały w sposób dokładny (jednocześnie precyzyjny i poprawny) rzeczywistą zawartość analitu w badanych próbkach. W wystąpieniu zostaną omówione wszystkie elementy systemu zapewnienia i kontroli jakości wyników pomiarów.

1. WPROWADZENIE

Zapewnienie właściwej jakości wyników pomiarów analitycznych polega na weryfikacji rzetelności stosowanych przyrządów pomiarowych oraz sprawdzeniu zakresu stosowalności i kalibracji wykorzystywanych procedur analitycznych.

W tym celu wykorzystywany jest system kontroli jakości pomiarów analitycznych w skład którego wchodzi następujące elementy:

1. oszacowanie wartości niepewności otrzymywanych wyników pomiarów,
2. zapewnienie i udokumentowanie spójności pomiarowej uzyskiwanych wyników,
3. walidacja stosowanych procedur analitycznych,
4. uczestniczenie w różnego rodzaju porównaniach międzylaboratoryjnych,
5. wykorzystywanie (certyfikowanych) materiałów odniesienia.

2. NIEPEWNOŚĆ POMIARU

Każdy wynik jest konsekwencją przeprowadzonego pomiaru. Koniecznym wymogiem wykonującego pomiar jest otrzymanie wyniku jak najbardziej zbliżonego do wartości oczekiwanej (rzeczywistej). Wynik każdego pomiaru nie może być traktowany jako wartość stała. Charakteryzuje się on zawsze pewną wartością nieznaną, która powinna mieścić się w przedziale nazywanym niepewnością. Konsekwencją tego jest konieczność określania wielkości tego przedziału jako wymaganej informacji niezbędnej do odpowiedniego zapisu i w związku z tym interpretacji wyniku pomiaru.

Niepewność występuje na każdym etapie procedury pomiarowej. Nie jest ona własnością, która ma przysparzać dodatkowych trudności w trakcie procesu pomiarowego, wręcz przeciwnie jej oszacowanie pozwala na zrozumienie metrologicznej charakterystyki danej procedury. Oszacowanie niepewności wyniku analizy to wartość dodana, która z jednej strony zwiększa miarodajność uzyskanego wyniku a z drugiej pozwala na określenie jego jakości.

Pewność wyniku analizy zależy od niepewności wszystkich etapów postępowania analitycznego, stosowanych narzędzi pomiarowych, odczynników, akcesoriów przy wykorzystaniu których jest on uzyskiwany. Decydującym parametrem wpływającym na wartość niepewności wyniku oznaczenia jest ten, dla którego wartość niepewności jest największa. W związku z tym konieczne jest określenie źródeł oraz typów niepewności dla poszczególnych jednostkowych etapów procedury analitycznej, a ściślej dla każdej wielkości mierzonej. Z tego to powodu niezbędnym jest „rozłożenie” każdej procedury pomiarowej na czynniki pierwsze w celu określenia każdego ze źródeł niepewności jak i ich wartości, które są obliczane jako niepewności standardowe.

Oszacowanie niepewności wyniku analizy pozwala na określenie przedziału wokół wartości średniej (wynik oznaczenia jest najczęściej przedstawiany jako średnia arytmetyczna), w którym to przedziale powinna się znaleźć wartość oczekiwana.

Przed przystąpieniem do szacowania niepewności wyniku analizy (tworzenie budżetu niepewności), należy ustalić źródła niepewności standardowych, które składać się będą na niepewność złożoną.

3. SPÓJNOŚĆ POMIAROWA

Uzyskane wyniki pomiarów powinny charakteryzować się spójnością pomiarową z odpowiednimi wzorcami międzynarodowymi. Zapewnienie i wykazanie spójności pomiarowej wyniku wymaga przeprowadzenia każdorazowo porównania wartości mierzonej ze znaną wartością dla odpowiedniego wzorca. Stosowane wzorce robocze muszą być spójne z wzorcami wyższego rzędu. Wykorzystywanie tego typu wzorców, o najwyższej jakości metrologicznej, jest uznawane za najlepszą możliwość zapewnienia spójności pomiarowej biorąc pod uwagę określony problem analityczny. Spójność pomiarowa jest definiowana jako: „właściwość wyniku pomiaru lub wzorca jednostki miary polegająca na tym, że można je powiązać z określonymi odniesieniami (na ogół z wzorcami państwowymi lub międzynarodowymi jednostkami miary) za pośrednictwem nieprzerwanego łańcucha porównań, z których wszystkie charakteryzują się określoną niepewnością”. Poprawność wyniku analitycznego bezpośrednio związana jest z materiałem stosowanym do kalibracji. Jeśli jest to określona substancja chemiczna dostępna jako certyfikowany materiał o określonej, zapewnionej czystości to tę substancję można traktować jako ostatnie ogniwo nieprzerwanego łańcucha porównań, czyli spójności pomiarowej.

4. WALIDACJA PROCEDURY

Walidacja to proces oceny procedury analitycznej, który pozwala na stwierdzenie, czy dana procedura spełnia postawione przed nią wymagania i może być stosowana w danym, wcześniej określonym, celu. Walidacja powinna być przeprowadzona każdorazowo gdy:

- opracowywana jest nowa procedura analityczna,
- prowadzone są próby rozszerzenia zakresu stosowalności znanej procedury analitycznej np. do oznaczania danego analitu ale w innej matrycy,
- w wyniku kontroli jakości stosowanej procedury stwierdzono zmienność jej parametrów walidacyjnych w czasie,
- planowane jest wykorzystanie danej procedury analitycznej w innym laboratorium (różnym od tego, w którym była już poddana procesowi walidacji), bądź z zastosowaniem innej aparatury, czy też oznaczenia za jej pomocą mają być wykonywane przez innego analityka,
- przeprowadza się porównanie nowej procedury analitycznej z inną, znaną procedurą standardową.

Podstawą procesu walidacji jest wyznaczenie parametrów walidacyjnych, do których należą: selektywność, liniowość, granica wykrywalności, granica oznaczalności, zakres pomiarowy, precyzja (powtarzalność, precyzja pośrednia, odtwarzalność), poprawność, dokładność, odporność, elastyczność.

Im więcej parametrów wchodzących w skład procesu walidacji procedury analitycznej, tym więcej czasu należy poświęcić na jego przeprowadzenie. Z kolei im bardziej restrykcyjne są przyjęte wartości graniczne (oczekiwane) odpowiednich parametrów, tym częściej należy sprawdzać, kalibrować, czy wręcz rewalidować daną procedurę analityczną.

Nie zawsze istnieje konieczność przeprowadzania całego procesu walidacji. Należy wówczas określić, który z parametrów powinien być włączony do procesu walidacji.

Należy także pamiętać o tym, że najbardziej optymalnym sposobem walidacji, jest poddanie temu procesowi całej procedury analitycznej, tzn. z uwzględnieniem wszystkich jej etapów. Bardzo często popełniany jest błąd polegający na tym, że wyznaczane parametry walidacyjne są obliczane w oparciu o wyniki pomiarów dla próbek roztworów wzorcowych, które były analizowane po ich bezpośrednim wprowadzeniu do urządzenia pomiarowego. W takim przypadku walidowane jest tylko urządzenie, a nie cała procedura analityczna. Dlatego odpowiednie i metrologicznie poprawne zaplanowanie procesu walidacji jest kluczowe przed przystąpieniem do wykonywania pomiarów.

5. CERTYFIKOWANE MATERIAŁY ODNIESIENIA

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

Materiał odniesienia spełnia swoją funkcję tylko w przypadku, gdy każdy z użytkowników otrzymuje do analizy materiał o takich samych parametrach, czyli próbki materiału o takich samych parametrach (jednorodne, trwałe w trakcie przechowywania, trwałe od momentu wyprodukowania do wykorzystania). Dlatego tak ważne jest aby wyprodukowany materiał odniesienia charakteryzował się dokładnie określonymi parametrami. Każdy z tych parametrów musi zostać określony przez producenta materiału wraz z oszacowaniem wartości niepewności, która zostanie następnie uwzględniona w budżecie niepewności. Materiały odniesienia pełnią kluczową rolę w systemie oceny, kontroli i zapewnienia jakości wyników pomiarów analitycznych. Ich stosowanie jest niezbędne w każdym laboratorium. Samo wykorzystywanie certyfikowanych materiałów odniesienia w laboratorium nie oznacza automatycznie uzyskiwania miarodajnych wyników. Materiały odniesienia muszą być stosowane w sposób racjonalny, a w trakcie ich wykorzystania muszą być stosowane pozostałe elementy systemu jakości.

6. BADANIA MIĘDZYLABORATORYJNE

Udział w tych badaniach 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.

Badania 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.

Głównym celem badań 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 badań jak i ich uczestnik w sposób optymalny przedstawi wyniki otrzymanych analiz. Optymalny sposób zarówno zorganizowania jak i przeprowadzenia badań 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.

7. PODSUMOWANIE

Tylko stosowanie wszystkich z wymienionych narzędzi systemu kontroli i zapewnienia jakości wyników pomiarów pozwala na spełnienie warunku i konieczności ich miarodajności.

Elementy systemu są od siebie współzależne. Aby zapewnić spójność pomiarową niezbędne jest stosowanie zarówno certyfikowanych materiałów odniesienia jak i procedur analitycznych poddanych wcześniej walidacji.

Z kolei w trakcie walidacji procedury analitycznej należy:

- stosować certyfikowane materiały odniesienia – wyznaczanie poprawności i w konsekwencji dokładności,
- uczestniczyć w badaniach międzylaboratoryjnych – wyznaczanie odtwarzalności, elastyczności,
- oszacować niepewność – co pozwala na kontrolę całej procedury analitycznej.

W trakcie prowadzenia i uczestniczenia w badaniach międzylaboratoryjnych wykorzystywane są zarówno materiały odniesienia jak i procedury analityczne. Z drugiej strony badania te służą do wyznaczania wartości certyfikowanych dla produkowanych materiałów odniesienia.

W procesie produkcji materiałów odniesienia wykorzystywane są procedury analityczne – w trakcie wyznaczania jednorodności i trwałości materiałów. Parametrem charakteryzującym materiał odniesienia jest także wartość niepewności. Oszacowanie niepewności pomiarowej jest, jak już wspomniano wcześniej, niezbędne w trakcie produkcji materiałów odniesienia.

Mimo, iż niepewność nie wchodzi w skład parametrów walidacyjnych, jest oczywiste, że jej wyznaczenie podwyższa zdecydowanie miarodajność uzyskiwanych wyników. W trakcie tworzenia tzw. „budżetu niepewności” niezbędnym jest bowiem określenie wpływu wszystkich możliwych parametrów procedury analitycznej na wartość złożonej niepewności. To z kolei wymusza dokładne i bardzo uważne „prześledzenie” całej procedury analitycznej, co w następstwie pozwala na jej kontrolę.

LITERATURA

- [1] Bulska E.: Metrologia Chemiczna, Sztuka prowadzenia pomiarów, Malamut, Warszawa 2008
- [2] Dobecki M. (red): „Zapewnienie jakości analiz chemicznych”, Instytut Medycyny Pracy im. Prof. J. Nofera, Łódź 2004.
- [3] Konieczka P., Namieśnik J. (red.): „Kontrola i zapewnienie jakości wyników pomiarów analitycznych”, WNT, Warszawa 2007.
- [4] Konieczka P., Namieśnik J.: Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory: A Practical Approach, Boca Raton; London; New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2009
- [5] Konieczka P.: Crit. Rev. Anal. Chem., 37, 173-190 (2007).
- [6] Międzynarodowy słownik metrologii – pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM), PKN-ISO/IEC Guide 99:2010.
- [7] Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących, PN-EN ISO/IEC 17025:2005.

Aleksandra Burczyk
Centralne Laboratorium
Pomiarowo – Badawcze Sp. z o.o.

Jakość wyników pomiarów i badań laboratoriów akredytowanych i nieakredytowanych w opinii organizatora badań biegłości

Ośrodek Badań Biegłości CLP-B LABTEST, działający w strukturach Centralnego Laboratorium Pomiarowo - Badawczego Sp. z o. o. od 01.05.2012 roku, posiada wdrożony system zarządzania wg. PN-EN ISO/IEC 17043:2011 potwierdzony certyfikatem akredytacji Organizatora badań biegłości nr PT-003 wydanym przez Polskie Centrum Akredytacji w roku 2010. Przedmiotem analizy jest ocena rezultatów działania uczestników wybranych programów badań PT, ze szczególnym uwzględnieniem wyników uzyskiwanych przez laboratoria nieposiadające akredytacji w zakresie objętym programem. W publikacji zostanie przedstawiony algorytm postępowania organizatora od planowania po realizację wszystkich etapów programu .

1. WSTĘP

Akredytacja laboratoriów jest powszechna. Stale rośnie liczba laboratoriów poddających się weryfikacji na zgodność z normą PN-EN ISO/IEC 17025 : 2005 „Ogólne wymagania dotyczące laboratoriów badawczych i wzorcujących” [1]. Funkcjonują jednak laboratoria, które z różnych względów nie posiadają wdrożonego systemu zgodnego z normą PN-EN ISO/IEC 17025 : 2005. Można się doszukiwać powodów takich decyzji. Z pewnością jednym z podstawowych powodów będzie koszt wdrożenia systemu i jego utrzymywania, koszty zapewnienia spójności pomiarowej oraz związane z tym obszarem coraz ostrzejsze podejście Polskiego Centrum Akredytacji, koszty szkoleń, mity na temat powstającej dokumentacji... Brak akredytacji dotyczy często małych laboratoriów, gdzie ilość personelu jest mała i decyzja o akredytacji wiązałaby się z zatrudnieniem dodatkowych pracowników. Laboratoria nieakredytowane często funkcjonują również w określonych gałęziach przemysłu, gdzie podstawowym zadaniem laboratorium jest kontrola procesu. Laboratoria te nie muszą konkurować na rynku, nie uczestniczą w przetargach, gdzie prawie normą stało się posiadanie akredytacji laboratorium. A w zasadzie konieczne jest posiadanie metod akredytowanych w całym obszarze, którego dotyczy postępowanie przetargowe.

Jednocześnie są obszary, najczęściej zwane obszarami regulowanymi prawnie, gdzie posiadanie laboratorium akredytowanego oraz określonych metod akredytowanych jest obligatoryjne. Najczęściej sytuacja ta dotyczy badań/pomiarów związanych ze środowiskiem pracy człowieka oraz środowiskiem naturalnym. Do takich obszarów należą pomiary emisji pyłowo-gazowej, pomiary na stanowiskach pracy czy badania wody pitnej. Zdarza się również, że pewne badania np. monitorowanie emisji dwutlenku węgla może, pod pewnymi warunkami, wykonywać laboratorium nieakredytowane. Wprawdzie Rozporządzenie Komisji (UE) NR 601/2012 z dnia 21 czerwca 2012 r. w sprawie monitorowania i raportowania w zakresie emisji gazów cieplarnianych zgodnie z dyrektywą 2003/87/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w pierwszym rzędzie wskazuje na laboratoria akredytowane „zgodnie z normą EN ISO/IEC 17025

w odniesieniu do odpowiednich metod analitycznych”. Jednak to samo rozporządzenie dopuszcza korzystanie z laboratoriów nieakredytowanych:

„Z laboratoriów nieakredytowanych zgodnie z normą EN ISO/IEC 17025 można korzystać do celów wyznaczenia współczynników obliczeniowych tylko wówczas, gdy prowadzący instalację jest w stanie wykazać w sposób przekonujący dla właściwego organu, że dostęp do laboratoriów, o których mowa w ust. 1, nie jest technicznie wykonalny lub skutkowałby nieracjonalnymi kosztami, a laboratorium nieakredytowane spełnia wymogi równoważne wymogom określonym w normie EN ISO/IEC 17025.PL L 181/44 Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej 12.7.2012” [2].

Prowadzący instalację musi zatem udowodnić, że wyniki pomiarów/badań wykonywane w laboratorium nieakredytowanym są wiarygodne. W odniesieniu do zarządzania jakością prowadzący instalację przedstawia akredytowaną certyfikację laboratorium zgodnie z normą EN ISO/IEC 9001 lub inne certyfikaty systemów zarządzania jakością stosowanych w laboratorium, aby przedstawić dowody potwierdzające, że laboratorium jest w stanie zarządzać swoimi pracownikami, procedurami, dokumentami i zadaniami w niezawodny sposób.

W odniesieniu do kompetencji technicznych prowadzący instalację przedstawia dowody potwierdzające, że laboratorium posiada odpowiednie kompetencje oraz jest w stanie osiągać technicznie prawidłowe wyniki, stosując odpowiednie procedury analityczne. Takie dowody obejmują co najmniej następujące elementy:

- a) zarządzanie kompetencjami pracowników w odniesieniu do określonych przydzielonych im zadań;
- b) adekwatność umiejscowienia i warunków otoczenia;
- c) wybór metod analitycznych i odpowiednich norm;
- d) w stosownych przypadkach zarządzanie pobieraniem i przygotowaniem próbek, w tym kontrolę integralności próbki;
- e) opracowanie i walidację nowych metod analitycznych lub zastosowanie metod nieobjętych normami międzynarodowymi lub krajowymi;
- f) oszacowanie niepewności;
- g) zarządzanie urządzeniami, w tym procedurami kalibracji, regulacji, utrzymania i naprawy urządzeń, a także prowadzenie rejestru takich działań;
- h) zarządzanie danymi, dokumentami i oprogramowaniem oraz kontrolowanie ich;
- i) zarządzanie pozycjami kalibracji i materiałami odniesienia;
- j) zapewnianie jakości w odniesieniu do kalibracji i wyników badań, w tym regularny udział w programach badania biegłości, stosowanie metod analitycznych do certyfikowanych materiałów referencyjnych lub porównywanie wyników z laboratorium akredytowanym;
- k) zarządzanie procesami zlecanymi na zewnątrz;
- l) zarządzanie przydziałami, reklamacjami klientów i zapewnianie terminowego podejmowania działań naprawczych.

Analizując wymagania wyżej przedstawione można dojść do wniosku, że w zasadzie jest to spełnienie wymagań Polskiego Centrum Akredytacji w zakresie respektowania wymagań PN-EN ISO/IEC 17025 : 2005. Takie wymogi spełnić musi laboratorium nieakredytowane, które wykonuje analizy dotyczące obszaru handlu emisjami i monitorowaniem emisji dwutlenku węgla. Zdarza się jednak, iż laboratoria przemysłowe, które wykonują badania jedynie na własne potrzeby kontroli procesu nie widzą konieczności akredytacji. Wyniki analiz dotyczą jedynie monitoringu procesu i nie dotyczą obszaru regulowanego prawnie. Laboratorium nieakredytowane funkcjonuje i często wykonuje istotne z punktu widzenia procesu analizy jakościowe czy ilościowe. Jak w takim razie zweryfikować wiarygodność wykonywanych badań? Jedną z takich możliwości jest udział w badaniach biegłości.

2. BADANIA BIEGŁOŚCI

Badania biegłości stanowią jeden z najlepszych sposobów weryfikacji wiarygodności badań i pomiarów wykonywanych przez laboratoria. Podczas oceny kompetencji technicznych laboratoriów wymaga się satysfakcjonujących osiągnięć w programach PT jako istotnego potwierdzenia zdolności laboratorium do uzyskiwania wiarygodnych wyników. W dokumencie PCA DA-05 „Polityka dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości” [3] czy EA – 4/18 „Wytyczne dotyczące poziomu i częstości uczestnictwa w badaniach biegłości” [8] znajdziemy szczegółowe zasady uczestnictwa laboratoriów w badaniach biegłości. Regularne uczestnictwo laboratoriów w programach badań biegłości jest jednym z podstawowych elementów oceny kompetencji technicznych laboratoriów. Ważne jest, aby organizatorzy badań biegłości działali zgodnie z zasadami dotyczącymi prowadzenia profesjonalnie zarządzanych programów biegłości, zarówno w rozumieniu wymagań technicznych, jak i procedur statystycznych oraz zarządzania jakością. Dokumentem, stanowiącym podstawowe wymagania dla organizatorów badań biegłości jest norma PN-EN ISO/IEC 17043:2011, w której znajdziemy takie wytyczne i zasady, a także kryteria, które organizator programów badań biegłości powinien spełniać aby zostać uznanym za kompetentnego do oferowania określonych rodzajów programów PT [4].

Laboratoria akredytowane, aby spełniać wymogi akredytacyjne, zmuszone są okresowo poddawać weryfikacji i uczestniczyć w organizowanych badaniach biegłości. Pozytywny wynik takiej weryfikacji, poza niewątpliwą satysfakcją, stanowi istotny dowód w monitorowaniu i zapewnieniu jakości wyników badań. Laboratoria nieakredytowane nie mają odgórnego zalecenia uczestniczenia w badaniach biegłości. Jeżeli to czynią, to jest to niewątpliwie przejaw odpowiedzialności za wykonywane badania. Poza samym sprawdzeniem swoich kompetencji nie mają takiego obowiązku.

CLP-B zajmuje się organizacją międzylaboratoryjnych badań biegłości od 2004 roku. Do 2012 roku CLP-B organizowało trzy rundy badań biegłości w zakresie badań węgla kamiennego oraz jedną rundę w zakresie popiołu z węgla kamiennego. W 2014 roku Ośrodek Badań Biegłości CLP-B LABTEST przeprowadził już łącznie 15 rund badań biegłości, a w zorganizowanych badaniach wzięło udział 291 uczestników. Badania biegłości realizowane są w ramach trzech głównych programów: *Paliwa stałe i odpady paleniskowe*, który dotyczy organizacji badań biegłości w zakresie węgla kamiennego, biomasy, koksu czy odpadów paleniskowych, popiołu z węgla kamiennego i popiołu z biomasy. Kolejny program to *Środowisko*, tj. badania biegłości w zakresie oznaczania metali i rozpuszczalników w powietrzu na stanowiskach pracy, oznaczania wolnej krystalicznej krzemionki w pyłach środowiska pracy, czy oznaczania składu próbki gazowej. Trzeci z programów to *Pobieranie próbek*, a w nim dostępne badania biegłości w zakresie poboru węgla kamiennego oraz wód powierzchniowych.

Celem organizowanych badań biegłości jest dostarczenie Uczestnikom wiedzy o posiadanym poziomie jakości wykonywanych usług na tle innych laboratoriów. Uczestnik uzyskuje podstawy do przeprowadzenia oceny technicznej biegłości laboratorium w objętym programem zakresie badań, a stali Uczestnicy mają możliwość monitorowania zmienności wskaźników osiągnięć w czasie. Udział w badaniach biegłości pozwala na potwierdzenie oraz doskonalenie kompetencji w zakresie oferowanych w programach analiz a także jest nieocenionym narzędziem wczesnego wykrywania nieprawidłowości i identyfikowania ewentualnych problemów.

3. ANALIZA OSIĄGANÝCH REZULTATÓW PRZEZ LABORATORIA AKREDYTOWANE I NIEAKREDYTOWANE

Akredytowany Ośrodek Badań Biegłości przeprowadza rocznie kilkanaście rund badań biegłości. Uczestnikami badań są w dużej mierze laboratoria akredytowane, ale laboratoria nieakredytowane również. Zauważyć można, iż w badaniach mieszczących się w obszarze regulowanym prawnie np.

oznaczenie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłach na stanowiskach pracy, uczestnikami są głównie laboratoria akredytowane. Uregulowania prawne nakazują bowiem wykonywanie tych badań przez jednostki akredytowane. Jednak już w badaniach biegłości dotyczących węgla kamiennego w zakresie parametrów energetycznych, a szczególnie stanowiących podstawę do rozliczeń finansowych (wilgoć, popiół, wartość opałowa) sporą grupę uczestników stanowią nieakredytowane laboratoria np. producentów węgla kamiennego, odbiorców itp.

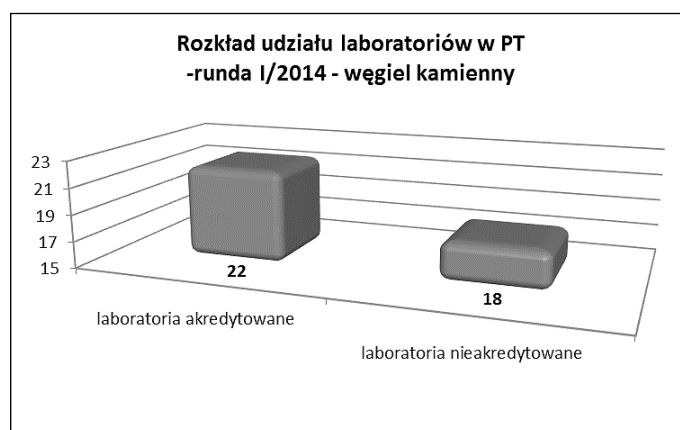
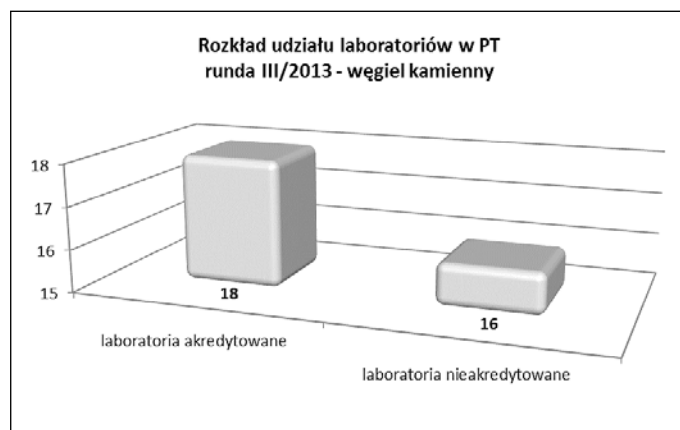
Poniżej przedstawiona zostanie analiza dla wybranych programów badań biegłości zorganizowanych przez Ośrodek Badań Biegłości CLP-B LABTEST.

Opis programów badań biegłości

Programy badań miały charakter otwarty, ilościowy oraz jednoczesnego uczestnictwa i adresowane były do wszystkich laboratoriów zajmujących się badaniami węgla kamiennego m.in. kopalń, cementowni, elektrociepłowni oraz wszelkich laboratoriów komercyjnych, które w ramach swojej działalności zajmują się analizą węgla kamiennego.

Programy badań biegłości polegają na porównaniach międzylaboratoryjnych wyników badań próbek węgla przygotowanych z materiału podstawowego, równocześnie rozsyłanych do uczestniczących laboratoriów, w celu wykonania badań równocześnie przez wszystkich uczestników. Po zakończeniu każdej rundy badań, wyniki są odsyłane przez Uczestników do Organizatora i porównywane z wartościami przypisanymi.

Do analizy wzięto rundę III z 2013 roku, w której wzięło udział 40 laboratoriów, w tym 18 nieakredytowanych oraz I rundę badań biegłości z 2014 roku, w której wzięło udział 34 uczestników, w tym 16 nieakredytowanych. Populacja laboratoriów nie posiadających akredytacji w omawianych rundach wynosiła około 40%.



Program badań był organizowany oraz realizowany w oparciu o zalecenia i wymagania normy PN-EN ISO/IEC 17043:2011 „Ocena zgodności. Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości”, dokumentu PCA DAPT-01 „Akredytacja organizatorów badań biegłości. Wymagania szczegółowe” oraz normy ISO 13528:2005 „Statistical Method for Use in Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons”. Organizator, w żadnym z realizowanych etapów badań biegłości nie korzystał z usług podwykonawców [5-7].

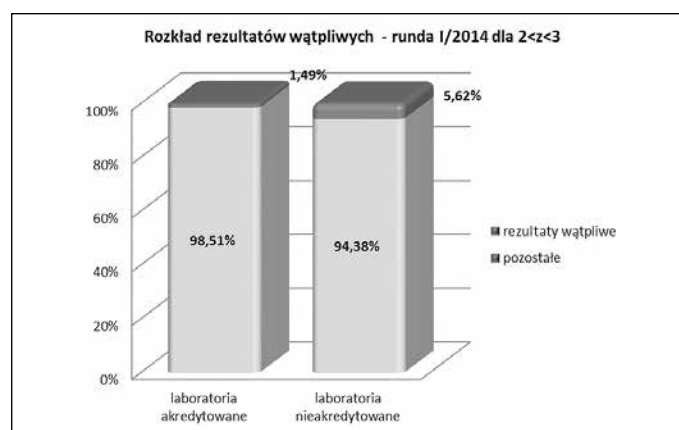
Analiza wyników

W każdej rundzie badania biegłości wyniki badań uzyskane przez Uczestników są analizowane pod względem uzyskiwanych wyników zadowolających, wątpliwych i niezadowolających. Obserwowany jest rozrzut wyników oraz badana stabilność badanego materiału w czasie. Do oceny rezultatów działania Uczestników badań biegłości stosuje się opcjonalnie statystykę osiągnięć wg. normy PN-EN ISO/IEC 17043:2011 (załącznik B, pkt.B.3.1), wyrażoną za pomocą następujących parametrów statystycznej oceny danych ilościowych: wskaźnik z , wskaźnik z' , oraz wskaźnik zeta.

Do oceny biegłości Uczestników, w przypadku parametrów dla których uzyskano populację wyników równą lub większą od 10, wybrano statystykę osiągnięć wyrażoną za pomocą wskaźnika „ z ”. Przyjmuje się, że wskaźnik „ z ” może osiągać jeden z trzech poziomów:

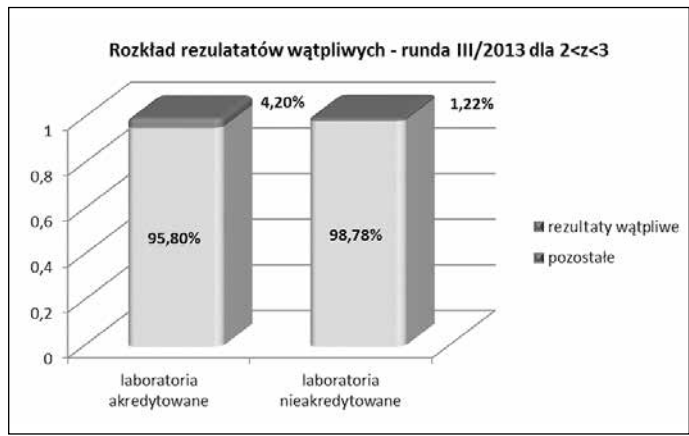
$|z| \leq 2$ = poziom zadowolający
 $2 < |z| < 3$ = poziom wątpliwy
 $|z| \geq 3$ = poziom niezadowolający

Ocena rezultatów Uczestników każdej z analizowanych rund została odniesiona do liczby rezultatów wątpliwych i niezadowolających do ogólnej liczby rezultatów z osobna dla laboratoriów akredytowanych i laboratoriów nieakredytowanych (rysunki 1-4). W rundzie I/2014 procentowo większy udział wyników wątpliwych i niezadowolających generowany był przez laboratoria nieakredytowane. Zupełnie odmiennie prezentują się wyniki uzyskane przez Uczestników w rundzie III/2013. Z analizy danych wynika, że procentowo większy udział wyników wątpliwych i niezadowolających generowany był przez laboratoria akredytowane. Taka interpretacja jest być może zaskakująca, gdyż laboratoria akredytowane winny jawić się jako spełniające najwyższe standardy jakości. Tak naprawdę w obu przypadkach ilości wyników niezadowolających nie są duże, jest to populacja kilku wyników.

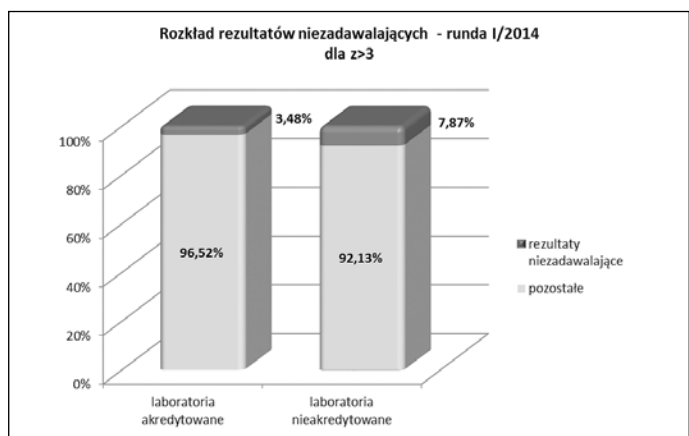


Rys. 1. Rozkład rezultatów wątpliwych – runda I/2014

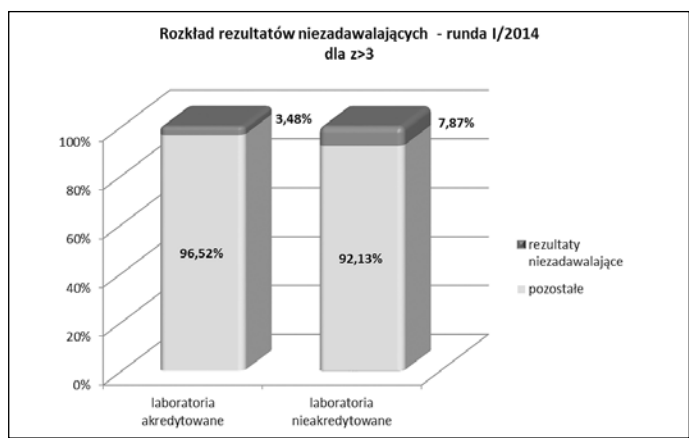
Analiza uzyskiwanych rezultatów uczestników dotyczyła również rodzaju parametrów, dla których uzyskiwano wyniki wątpliwe czy niezadawalające, tego jak znacznie wyniki te odbiegają od wartości przypisanej i czy błędne oznaczenie tych parametrów może bezpośrednio rzutować na rozliczenia handlowe (tzw. parametry rozliczeniowe) bądź wpływać na błędne oznaczenie dwutlenku węgla dla handlu emisjami.



Rys. 2. Rozkład rezultatów wątpliwych – runda III/2013



Rys. 3. Rozkład rezultatów niezadawalających – runda I/2014



Rys. 4. Rozkład rezultatów niezadawalających – runda III/2013

4. WNIOSKI

Jako organizator badań biegłości CLP-B analizuje skalę wyników niezadawalających czy wątpliwych w każdej z rund. Jest to najczęściej rząd kilku procent liczony do populacji wyników w danej rundzie. Zbyt duża ilość wyników niespełniających kryteriów mogłaby sugerować złe przygotowanie badanego obiektu będącego przedmiotem badań. Zdarzają się rundy, gdy z powodu bardzo małych rozrzutów w uzyskanych wynikach przez uczestników, przy stosunkowo niedużych różnicach od wartości przypisanej uczestnik uzyskuje wynik wątpliwy czy niezadawalający. Należy wtedy dokonać analizy w swoim laboratorium, być może owa różnica mieści się w odtwarzalności metody podanej w normie.

Laboratoria akredytowane zawsze podają wynik wraz z niepewnością. Wdrożony system zarządzania zgodny z PN-EN ISO/IEC 17025:2005 + Ap1 + AC : 2007 obliuguje do tego. Inną kwestią jest oszacowanie niepewności. Dopiero w większym zestawieniu widać jak wielkie mogą być dysproporcje w oszacowaniu niepewności dla tego samego parametru – od nieprawdopodobnie niskich wartości po mocno zawyżone. Laboratoria nieakredytowane mają często problem z oszacowaniem niepewności pomiaru/badania i często jej nie podają, co znacznie utrudnia ocenę osiągniętych rezultatów. Należy również pamiętać, że udział laboratoriów nieakredytowanych w badaniach biegłości jest niczym nie wymuszony i wynika bezpośrednio z chęci zweryfikowania poziomu biegłości swojego laboratorium.

Z dokonanej analizy wynika, że uzyskane wyniki niezadawalające, mimo że jest ich stosunkowo niewiele, w kilku przypadkach drastycznie odstają od wartości przypisanej dla danego parametru. Jeżeli przedsiębiorstwo, do którego należy laboratorium, uczestniczy w wspólnotowym systemie handlu emisjami, każdy wynik wątpliwy bądź niezadawalający stwarza realne zagrożenie błędnych rozliczeń. Gdyby jeszcze założyć, że wyniki te układałyby się wyłącznie jako niekorzystne tzn. zawyżałyby ilość jednostek CO₂ – laboratorium w prosty sposób przyczynić się może do obniżenia kondycji finansowej przedsiębiorstwa. Wiarygodność uzyskiwanych wyników badań ma więc ogromne znaczenie.

LITERATURA

- [1] PN-EN ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących”
- [2] Rozporządzenie Komisji (UE) NR 601/2012 z dnia 21 czerwca 2012 r. w sprawie monitorowania i raportowania w zakresie emisji gazów cieplarnianych zgodnie z dyrektywą 2003/87/WE Parlamentu Europejskiego i Rady
- [3] DA-05 „Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca wykorzystywania badań biegłości / porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru laboratoriów” wyd. 5 z dnia 17.11.2011
- [4] PN-EN ISO/IEC 17043:2011 „Ocena zgodności – Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości”
- [5] ILAC-P9:11/2010 „Polityka ILAC dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości”
- [6] DAPT-01 „Akredytacja organizatorów badań biegłości. Wymagania szczegółowe” wyd.3 z dnia 04.08.2011
- [7] A. Burczyk, I. Madejska, Udział w badaniach biegłości laboratorium nieakredytowanego – analiza korzyści, LAB 4/2014, 28-34
- [8] EA-4/18 „Wytyczne dotyczące poziomu i częstości uczestnictwa w badaniach biegłości”

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

Homogeniczność próbki laboratoryjnej i jej wpływ na wyniki badań

W przypadku badania materiałów sypkich, zwłaszcza sypkich produktów wieloskładnikowych charakteryzujących się niejednorodnością i skłonnością do segregacji, należy zwrócić uwagę na homogeniczność próbki laboratoryjnej i ocenić jej wpływ na wyniki badań. Homogeniczność próbek laboratoryjnych o typowych matrycach znajdujących się zakresie badań laboratorium powinna być uwzględniona podczas walidacji lub sprawdzania metody. Jednak często laboratorium otrzymuje próbki laboratoryjne różniące się od typowych matryc badanych podczas walidacji i powinno ocenić czy i w jakim stopniu niejednorodność (niehomogeniczność) próbki laboratoryjnej może wpłynąć na wyniki badań i niepewności wyników. Na podstawie badań własnych i przykładów podanych w normie PN-EN ISO 6498 [1] zawierającej wytyczne do przygotowania próbki na przykładzie pasz, przedstawiono sposób oceny homogeniczności badanych matryc i zaproponowano praktyczne przykłady rozwiązania tego problemu w laboratorium.

1. WPROWADZENIE

Badane materiały sypkie i produkty sypkie wieloskładnikowe charakteryzują się skłonnością do segregacji. Dobrą metodą poprawy homogeniczności materiałów jest redukcja wielkości cząstek poprzez rozdrobnienie a następnie wymieszanie. Mieszanie materiału próbki może nie dawać efektu poprawy homogeniczności, a w przypadku produktów wieloskładnikowych o różnej gęstości może występować nawet pogorszenie homogeniczności podczas mieszania (segregacja składników), zależnie od sposobu mieszania, rodzaju mieszarki. Szeroki przegląd postępowania na etapie przygotowania próbki do badań, zależnie od właściwości fizykochemicznych materiału, uwzględniający redukcję wielkości cząstek materiału, stosowane rozdrabniacze, sposoby wydzielenia z próbki laboratoryjnej próbki do badań o masie około 100 g i najczęściej stosowane dzielniki próbek podano w normie PN EN-ISO 6498 [1] zawierającej wytyczne do przygotowania próbki na przykładzie pasz.

Miarą homogeniczności jest współczynnik zmienności CV (%) wyników badania danego składnika materiału. W przypadku pasz uznaje się za właściwą zmienność w zakresie do 10%, zależnie od rodzaju paszy i zawartości badanego składnika. Jednak współczynnik zmienności badanego składnika zawiera zmienność analityczną (powtarzalność metody) i zmienność techniczną, odpowiadającą niejednorodności (niehomogeniczności) badanego składnika w próbce. Miarą homogeniczności próbki laboratoryjnej powinna być zatem tylko zmienność techniczna. Sposób i przykłady obliczania homogeniczności (zmienności technicznej) próbki laboratoryjnej w zależności od rodzaju matrycy i stopnia rozdrobnienia podano w pracy [2].

Norma PN-EN ISO/IEC 17025 [3] jest podstawą do oceny kompetencji laboratorium w zakresie badań wraz z pobieraniem próbek i przygotowaniem próbek do badań. Laboratoria badawcze nie pobierające próbek poddawanych badaniom są zobowiązane do pozyskania i przedstawiania w sprawozdaniach

z badań informacji od klienta dotyczących procedur i planu pobierania próbek oraz podmiotów wykonujących pobieranie. Jednocześnie podkreśla się, że laboratorium powinno stosować właściwe procedury postępowania z próbką laboratoryjną, a zwłaszcza związane z przygotowaniem próbki do badań. W tych ogólnych stwierdzeniach mieści się uwzględnienie właściwości fizykochemicznych matrycy i oznaczanych substancji oraz homogeniczność matrycy.

Celem pracy była ocena homogeniczności próbki laboratoryjnej i jej wpływ na wyniki badań oraz ocena niepewności przygotowania próbki do badań i jej wpływ na niepewność pomiaru. Zaprezentowano praktyczny sposób oceny homogeniczności próbki laboratoryjnej na przykładzie pasz, uwzględniając różne matryce paszowe o różnym stopniu niehomogeniczności i skłonności do segregacji składników. W ocenie homogeniczności próbki laboratoryjnej uwzględniono różne składniki, podstawowe składniki pokarmowe, składniki mineralne i wybrane dodatki paszowe. Uwzględniono również wielkość odważki analitycznej zgodnie z procedurami badawczymi oznaczania różnych składników paszy i jej wpływa na wyniki badania homogeniczności.

2. MATERIAŁY I METODY

Materiałem do oceny homogeniczności próbek laboratoryjnych były mieszanki paszowe pełnoporcjowe MPP i mieszanki paszowe uzupełniające MPU, sypkie i granulowane oraz premiksy paszowe (przedmieszki mineralno-witaminowe) bez rozdrabniania i po rozdrobnieniu.

Homogeniczność próbki laboratoryjnej obliczono wykorzystując prawo propagacji błędów Gauss'a. Istotą proponowanego postępowania jest rozdzielanie dwóch składowych zmienności wyniku pomiaru homogeniczności wyrażonej współczynnikiem zmienności CV_{h+a} (%): zmienności analitycznej CV_a (%) i zmienności technicznej CV_h (%) odpowiadającej niejednorodności (niehomogeniczności) badanego składnika podczas przygotowania próbki do badań w laboratorium. Zmienność analityczną metody obliczano z rozstępu, na przykładzie Raportu Technicznego Nordtest [4]. Do obliczeń wykorzystano poniższe wzory, (1) i (2).

$$CV_{h+a} = \sqrt{CV_h^2 + CV_a^2} \quad (1)$$

$$CV_h = \sqrt{CV_{h+a}^2 - CV_a^2} \quad (2)$$

Przyjęto, że współczynnik zmienności technicznej CV_h jako parametr oceny homogeniczności próbki laboratoryjnej jest miarą niepewności przygotowania próbki i może być uznany jako standardowa niepewność przygotowania próbki ($CV_h = u_h/\sqrt{n}$; gdzie n = liczba próbek do badań wyodrębnionych z próbki laboratoryjnej) w budżecie niepewności pomiaru u_{h+a} uwzględniającym niepewność przygotowania próbki laboratoryjnej i niepewność postępowania analitycznego i pomiaru, obliczonym wg wzoru (3),

$$u_{h+a} = \sqrt{\frac{u_h^2}{\sqrt{n}} + u_a^2} \quad (3)$$

w którym u_a jest niepewnością postępowania analitycznego i pomiaru. Niepewność rozszerzoną U_{H+A} dla współczynnika rozszerzenia $k=2$ ($P=95\%$) obliczano jak następuje: $U_{H+A} = u_{h+a} \cdot 2$.

Obliczono niepewności przygotowania próbki do badań wybranych podstawowych składników pokarmowych (białko, włókno, popiół), makroelementów (wapń, sód, chlorki, fosfor), mikroelementów – dodatków paszowych (żelazo, mangan, cynk, miedź, selen, kobalt, molibden) oraz wybrane witaminowe dodatki paszowe (witamina A, witamina E).

Do oceny homogeniczności i niepewności przygotowania próbki laboratoryjnej, pobierano próbki laboratoryjne pasz o masie około 0,5 kg zgodnie z rozporządzeniem 691/2013 [5]. Z każdej próbki laboratoryjnej przygotowywano, wg zaleceń normy EN 6498 [6], 6 próbek do badań o masie około 100 g każda, stosując rozdzielacz szczelinowy. W przypadku sypek MPP i MPU oraz MPP granulowanych, próbki do badań rozdrabniano w całości z przesiewem przez sito 0,5 mm. W tak przygotowanych próbkach wykonywano oznaczenia zawartości wybranych składników pokarmowych (białko, popiół) i składników mineralnych (Ca, Na, Cl-, Zn, Mn, Cu, Mo, Se) w dwóch powtórzeniach. W przypadku badania homogeniczności witamin A i E w MPP i MPU, próbki laboratoryjne po rozdzieleniu rozdrabniano w rozdrabniaczu z przesiewem przez sito 1 mm. Próbkę premiksu badano bez rozdrabniania (potwierdzona homogeniczność) i po rozdrobnieniu w młynie kulowym do wielkości cząstek około 250 μm .

Zawartości białka, popiołu, witamin A i E badano metodami oficjalnymi, zgodnie z rozporządzeniem 152/2009 [7]. Zawartości wapnia, sodu, cynku i manganu oznaczono metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej FAAS [8]. Chlorki oznaczono metodą biamprometrycznego miareczkowania [9]. Selen badano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z generowaniem wodorków HGAAS, a molibden przy wykorzystaniu techniki ETAAS. Średnią wielkość cząstek premiksu przed rozdrobnieniem i po rozdrobnieniu mierzono optyczno-elektronicznym miernikiem wielkości cząstek.

Z równania (2) obliczono współczynnik zmienności technicznej (niehomogeniczności) próbki laboratoryjnej na podstawie wyników badań próbek wydzielonych z próbki laboratoryjnej. Z równania (3) obliczono niepewności przygotowania próbki do badań w laboratorium i niepewności postępowania analitycznego i pomiaru.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

W Tabelicy 1 podano przykład oceny homogeniczności próbki laboratoryjnej i szacowania niepewności przygotowania próbki. Współczynnik zmienności CV_h (homogeniczność) sodu w granulowanej MPP był niski (1,53%). Podobnie niskie współczynniki CV_h uzyskano dla innych składników granulowanej mieszanki paszowej, od 0,92% do 6,16%, średnio 3,09%

Tablica 1. Ocena homogeniczności próbki laboratoryjnej i niepewności przygotowania próbki w laboratorium na przykładzie sodu w granulowanej MPP

Wyszczególnienie	Sposób obliczenia – wzory
Współczynnik zmienności (n=12) $CV_{h+a} = 2,12\%$	Dane z laboratorium – szablon Excel
Powtarzalność obliczona z rozstępu wg [4] (n=6) $CV_a = 1,47\%$	Dane z laboratorium – szablon Excel
Współczynnik zmienności technicznej (homogeniczność) i niepewności przygotowania próbki $CV_h = 1,53\% = u_h$	Wzór: $CV_h = \sqrt{CV_{h+a}^2 - CV_a^2}$
Standardowa niepewność badania sodu z budżetu niepewności $u = 5,8\%$; $U = 11,6\%$	Dane z walidacji metody
Standardowa niepewność badania Na z niepewnością przygotowania próbki w laboratorium $u_{h+a} = 6,00\%$ (n=1); $u_{h+a} = 5,83\%$ (n=6);	Wzór: $u_{h+a} = \sqrt{\frac{u_h^2}{\sqrt{n}} + u_a^2}$
Niepewność rozszerzona $U_{H+A} = 12,00\%$ (n=1); $U_{H+A} = 11,66\%$ (n=6);	$5,6\% \times 2 = 12,0\%$ (n=1) $5,83\% \times 2 = 11,66\%$ (n=6)

(Tab. 2). Dla porównania, współczynniki CV_h w sypkiej MPU były prawie dwukrotnie wyższe i wyniosły od 1,53% do 11,8%, średnio 5,77%, potwierdzając znaczącą niehomogeniczność próbki laboratoryjnej i skłonność do segregacji składników, zwłaszcza składników mineralnych i witaminy A (Tab. 2). Wykazana niehomogeniczność miała wpływ głównie na niepewność pomiaru składników po uwzględnieniu niepewności przygotowania próbki laboratoryjnej. Na niehomogeniczność próbki laboratoryjnej wpływała także masa odważki analitycznej (Se, Mo) oraz cechy morfologiczne preparatu witaminy A (otoczkowanie substancji czynnej).

Tablica 2. Wyniki badania homogeniczności CV_h (%) próbki laboratoryjnej i niepewności pomiaru uwzględniającej niepewność przygotowania próbki laboratoryjnej wybranych składników pokarmowych i dodatków paszowych w mieszance paszowej sypkiej i granulowanej

Składnik paszy	Odw. anal. g	MPU- sypka*					Granulowana m-ka paszowa				
		X	CV_h %	U %	U_{H+A} (n=1) %	U_{H+A} (n=6) %	X	CV_h %	U %	U_{H+A} (n=1) %	U_{H+A} (n=6) %
Białko, g/kg	0,5	288	1,53	3,0	4,3	3,25	196	1,33	4,0	4,8	4,14
Popiół, g/kg	5	362	2,67	4,0	6,7	4,55	46,9	0,98	4,2	4,6	4,27
Wapń, g/kg	5	125	3,59	9,6	12,0	10,0	8,36	1,47	9,6	10,0	9,67
Sód, g/kg	5	4,71	4,65	11,6	14,9	12,2	1,50	1,53	11,6	12,0	11,7
Chlorki, g/kg	2	6,59	3,45	8,4	10,9	8,85	3,16	0,92	9,7	9,9	9,73
Mangan, mg/kg	5	-	-	-	-	-	99,3	3,07	12,2	13,7	12,4
Cynk, mg/kg	5	233	5,02	10,4	14,5	11,2	198	2,52	10,4	11,6	10,6
Miedź, mg/kg	5	-	-	-	-	-	10,1	6,16	18,0	21,8	18,7
Selen, mg/kg	0,5	0,89	11,5	15,0	27,4	17,7	0,28	3,55	15,0	16,6	15,3
Molibden, mg/kg	0,5	2,40	11,5	20,0	30,5	22,1	1,86	5,29	20,0	22,6	20,5
Wit. A**, mg/kg	20	27,0	11,8	19,4	30,6	21,7	2,61	3,39	20,0	21,1	20,2
Wit. E, mg/kg	20	372	1,96	13,1	13,6	13,2	61,5	5,50	17,1	20,3	17,7

*mieszanka paszowa uzupełniająca sypka; ** w przeliczeniu na retinol; X – zawartość; U – niepewność rozszerzona ($k=2$) wg GUM; CV_h – homogeniczność – wsp. zmienności technicznej; U_{H+A} – niepewność rozszerzona ($k=2$) z niepewnością przygotowania próbki ($n=1$; $n=6$)

Wpływ rozdrobnienia próbki do badań na wyniki oceny homogeniczności próbki laboratoryjnej premiksu i niepewność pomiaru zamieszczono w Tablicy 3. Rozdrobnienie premiksu w młynie kulowym i prawie dwukrotnie zmniejszenie średnicy cząstek spowodowało trzykrotne obniżenie CV_h i poprawę homogeniczności, średnio z 7,76% w przypadku premiksu nie rozdrobnionego do 2,40% w premiksie rozdrobnionym (Tab. 3). Należy podkreślić, że dla premiksu nierozdrobnionego potwierdzono homogeniczność na podstawie badania zawartości chlorków (masa odważki analitycznej 2 g), stosując uznaną procedurę badania homogeniczności przyjętą w badaniach biegotności [10]. Rozdrobnienie premiksu wpłynęło na obniżenie niepewności pomiaru, w przypadku cynku i miedzi prawie dwukrotnie, zwłaszcza przy jednokrotnym wydzieleniu próbki do badań ($n=1$), co jest często praktykowane w laboratoriach. Wyniki badań zamieszczone w Tablicach 2 i 3 wyraźnie wskazywały na możliwość obniżenia niepewności

pomiaru przez zwiększenie ilości próbek do badań z próbki laboratoryjnej (od $n=1$ do $n=6$) i poddanie ich analizie ale łatwiejszym, prostszym rozwiązaniem jest rozdrobnienie próbki do mniejszych rozmiarów cząstek. Niekiedy jednak rozdrobnienie wpływa na stabilność analitu. Decyzję powinno podjąć laboratorium, korzystając z własnego doświadczenia i dostępnych danych. W przypadku badania pasz wskazane jest skorzystanie z wytycznych w zakresie przygotowania próbki do badań podanych w normie PN EN ISO 6498 [1].

Tablica 3. Wyniki badania homogeniczności CV_h (%) próbki laboratoryjnej i niepewności pomiaru uwzględniającej niepewność przygotowania próbki laboratoryjnej wybranych składników mineralnych premiksów

Składnik premiksu	Odw. anal. g	Premiks bez rozdrabniania*, średnica cząstek 416 μm					Premiks rozdrobniony*, średnica cząstek 260 μm				
		X	CV_h %	U %	U_{H+A} (n=1) %	U_{H+A} (n=6) %	X	CV_h %	U %	U_{H+A} (n=1) %	U_{H+A} (n=6) %
Wapń, g/kg	1	175	5,77	7,4	13,7	8,77	170	0,70	7,4	7,6	7,42
Żelazo, g/kg	1	13,2	5,76	9,4	14,9	10,5	13,2	1,67	9,4	10,0	9,50
Mangan, g/kg	1	14,2	7,07	10,4	17,6	11,9	14,0	2,56	10,4	11,6	10,6
Cynk, g/kg	1	9,22	10,1	10,0	22,5	13,0	9,85	3,88	10,0	12,7	10,5
Miedź, g/kg	1	1,42	10,1	10,6	22,8	13,4	1,44	3,17	10,6	12,3	10,7

U – niepewność rozszerzona ($k=2$) wg GUM; CV_h – homogeniczność – współczynnik zmienności technicznej; U_{H+A} – niepewność rozszerzona ($k=2$) z niepewnością przygotowania próbki ($n=1$; $n=6$);
* homogeniczność premiksu potwierdzona w badaniu chlorków

Tablica 4. Wartości przypisane, odchylenia standardowe i wskaźniki HorRat (H) premiksu bez rozdrabniania i po rozdrobnieniu, uzyskane w badaniu biegotości „PT Premiks 2012”

Pierwiastek	n	Premiks nierozdrobniony, 420 μm			Premiks rozdrobniony, 250 μm		
		WP \pm U	SD	H	WP \pm U	SD	H
Wapń, g/kg	19	297 \pm 2,68	9,35	1,11	301 \pm 2,95	10,3	1,22
Miedź, g/kg	18	1,57 \pm 0,02	0,071	0,64	1,60 \pm 0,02	0,050	0,45
Żelazo, g/kg	18	11,7 \pm 0,25	0,86	1,47	11,8 \pm 0,24	0,80	1,36
Cynk, g/kg	19	11,6 \pm 0,19	0,65	1,12	11,9 \pm 0,11	0,38	0,63
Selen, mg/kg	12	45,8 \pm 1,92	5,31	0,89	48,3 \pm 1,42	3,94	0,63
Arsen, mg/kg	7	2,01 \pm 0,06	0,125	0,28	2,04 \pm 0,08	0,172	0,37
Kadm, mg/kg	7	0,35 \pm 0,02	0,046	0,43	0,33 \pm 0,02	0,050	0,49
Ołów, mg/kg	7	10,0 \pm 0,20	0,42	0,45	9,80 \pm 0,22	0,47	0,47
Średnia				0,80			0,70

n – liczba laboratoriów, których wyniki uwzględniono w opracowaniu statystycznym;

$U = u \cdot 2$; $u = 1,25 \cdot SD/\sqrt{n}$ [11]

Dane w Tablicach 2 i 3 potwierdzają dość oczywisty wniosek, że większa niejednorodność (niehomogeniczność) próbki laboratoryjnej i wyższy współczynnik CV_h (%) wpływa przede wszystkim na niepewność pomiaru, zależnie od ilości próbek do badań wydzielonych z próbki laboratoryjnej. Powstaje pytanie o wpływ homogeniczności na wynik badania. Aby odpowiedzieć na to pytanie w Tablicy 4 przytoczono wyniki badań biegłości PT w którym materiałem testowym były dwie próbki tego samego premiksu, bez rozdrabniania ($420 \mu\text{m}$) i po rozdrobnieniu ($250 \mu\text{m}$). Uwzględniając niepewność, nie stwierdzono różnic pomiędzy wartościami przypisanymi dla badanych pierwiastków wymienionych w Tablicy 4 a tym samym nie stwierdzono wpływu rozdrabniania i homogeniczności próbki na wyniki badań w ocenianym przypadku. Podobny wniosek można przyjąć na podstawie wyników badania innego premiksu, bez rozdrabniania i po rozdrobnieniu, zamieszczonych w Tablicy 3.

4. PODSUMOWANIE

Homogeniczność próbki laboratoryjnej powinna być brana pod uwagę przez laboratorium, zwłaszcza w przypadku badania produktów sypkich, będących mieszaniną różnych składników, o skłonności do segregacji. Homogeniczność składników wpływa przede wszystkim na niepewność pomiaru z uwzględnieniem niepewności przygotowania próbki; w mniejszym stopniu na wynik badania. Jednak dla oceny zgodności wyników badań z wymaganiami [12, 13], laboratorium powinno uwzględnić niepewność pomiaru i, w uzasadnionych przypadkach, niepewność przygotowania próbki.

Proponowany sposób badania homogeniczności próbki laboratoryjnej jest oparty na rozdzieleniu składowej zmienności analitycznej od składowej zmienności technicznej (homogeniczność) i obliczeniu zmienności analitycznej (powtarzalność) z rozstępu pomiędzy powtórzeniami wg Nordtest TR 537 [4]. Zastosowane podejście pozwala ponadto na oszacowanie niepewności przygotowania próbki i jest dostosowane do celu badań. Można jednak uwzględnić problem homogeniczności próbki laboratoryjnej na etapie walidacji metody, dzieląc próbkę laboratoryjną na minimum 6 próbek do badań i wykonując oznaczenia analitu w dwóch powtórzeniach w każdej wydzielonej próbce do badań i obliczając odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną (precyzja pośrednia) CV_{h+a} (%), bez potrzeby rozdzielania składowych. Przy takim sposobie postępowania odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna będzie uwzględniała zmienność techniczną przygotowania próbki a uwzględniona w budżecie niepewności metody, również niepewność przygotowania próbki w laboratorium. Na etapie walidacji metody laboratorium powinno określić stopień rozdrobnienia próbki do badań i masę odważki analitycznej, w zależności od zastosowanej metody i trwałości badanego analitu.

LITERATURA

- [1] PN EN-ISO 6498:2012 Pasze – Wytyczne do przygotowania próbek.
- [2] Korol W., Bielecka G., Rubaj J., Walczyński S. (2015) Uncertainty from sample preparation in the laboratory on the example of various feeds. Accred. and Qual. Assur. DOI:10.1007/s00769-014-1096-x
- [3] Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2005. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- [4] Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories. Nordtest TR 537, Version 3, 2008. Wydanie polskie: Biuletyn POLLAB Nr 2/51/2008.
- [5] Rozporządzenie Komisji (UE) nr 691/2013 z dnia 19 lipca 2013 r. zmieniającym rozporządzenie (WE) nr 152/2009 w odniesieniu do metod pobierania próbek i dokonywania analiz.
- [6] PN EN-ISO 6498:2012. Pasze – Wytyczne do przygotowania próbek.

- [7] Rozporządzenie Komisji (WE) nr 152/2009 ustanawiające metody pobierania próbek i dokonywania analiz do celów urzędowej kontroli pasz. Dz. Urz. UE L 54/1 z 26.02.2009.
- [8] Norma PN-EN ISO 6869:2002 Pasze – Oznaczanie zawartości wapnia, miedzi, żelaza magnezu, manganu, potasu, sodu i cynku. Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
- [9] Korol W., Matyka S. Biamperometryczna metoda oznaczania chlorków w paszach. Chem. Anal. 27, 323-326, 1982
- [10] Thompson M., Ellison S.L.R., Wood R. The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories. Pure Appl. Chem. 78(1), pp. 145-196, 2006
- [11] EN ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment – General requirements for proficiency testing
- [12] Rozporządzenie Komisji (UE) 939/2010 z dnia 20 października 2010 r. zmieniające załącznik IV rozporządzenia (WE) nr 767/2009 (Dz. Urz. UE L 277/4, 21.10.2010).
- [13] EURACHEM/CITAC Guide. Use of uncertainty information in compliance assessment. First edition 2007. Wydanie polskie: Biuletyn POLLAB Nr 1/52/2009.

Maria Wasiak
Wojewódzka Stacja
Sanitarno-Epidemiologiczna
w Poznaniu

Wymagania Państwowej Inspekcji Sanitarnej przy zatwierdzaniu laboratoriów do badania wody na przykładzie województwa wielkopolskiego

W referacie omówiono wymagania zawarte w prawie krajowym oraz wymagania i postępowanie Państwowej Inspekcji Sanitarnej działającej na terenie województwa wielkopolskiego przy zatwierdzaniu laboratoriów do badań wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi oraz badań wody z kąpielisk. Zapewnienie jakości i porównywalności wyników prowadzonych badań wody wymaga stosowania odpowiednich metod fizykochemicznych, mikrobiologicznych, stosowania w kontroli wewnętrznej certyfikowanych materiałów odniesienia i szczepów z uznanych kolekcji jaki i potwierdzenia kompetencji do badań poprzez udział w odpowiednich programach badań biegłości.

Podstawy prawne – woda przeznaczona do spożycia przez ludzi

- Ustawa z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i odprowadzaniu ścieków (tekst jednolity z dnia 12 czerwca 2006 r. z późniejszymi zmianami)
- Art. 12 ust.4
- *Badanie pobranych próbek wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi mogą wykonywać laboratoria Państwowej Inspekcji Sanitarnej lub inne laboratoria o udokumentowanym systemie jakości prowadzonych badań wody, zatwierdzonych przez Państwową Inspekcję Sanitarną*

Podstawy prawne – woda z kąpielisk

- Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne (tekst jednolity z dnia 10 stycznia 2012r. z późniejszymi zmianami)
- Art. 163 d.
- Badania jakości wody, o których mowa w art. 163 ust. 2 i 4, wykonują laboratoria, o których mowa w art.12 ust. 4 ustawy z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków.

Podstawy prawne – woda przeznaczona do spożycia przez ludzi

- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U z 2007, Nr 61, poz. 417 z późniejszymi zmianami)
- § 5.
- § 6.1 i 6.2
- § 7.2
- Załącznik 9
- A. Charakterystyki metod badań
- B. Parametry mikrobiologiczne, dla których określono metody badań

Wymagania prawne z rozporządzenia

- udokumentowany system jakości prowadzonych badań, zatwierdzany przez Państwową Inspekcję Sanitarną każdego roku,
- zaświadczenie potwierdzające przeszkolenie przez organy PIS dla osób pobierających albo certyfikat dla laboratorium,
- wykaz prowadzonych badań przez laboratorium oraz charakterystyki metod badawczych,
- udział laboratorium w badaniach biegłości,
- zestawienie wyników i oceny badań biegłości,
- dokonanie kontroli laboratorium przed zatwierdzeniem,
- z przeprowadzonych badań wody, laboratoria sporządzają sprawozdanie.

Województwo wielkopolskie

Do wniosku o zatwierdzenie laboratorium przekazanego do właściwego Państwowego Powiatowego Inspektora Sanitarnego należy dołączyć następującą dokumentację:

- wykaz parametrów i metod badawczych do zatwierdzenia,
- charakterystykę metod badawczych,
- dokumenty potwierdzające udział laboratorium w badaniach biegłości oraz wyniki uzyskane w tych badaniach od organizatora badań PT,
- ocena badań biegłości,
- wzory sprawozdań z badań wydawanych przez laboratorium,
- wykaz osób zatwierdzających/autoryzujących sprawozdania z badań.

Wymagania dodatkowe:

- Stosowanie metod badawczych opartych na aktualnych normach, gdy nie ma podanej charakterystyki metody w rozporządzeniu. Wyjątkowo dopuszcza się procedury badawcze, gdy nie ma norm.
- Organizator badań biegłości (PT) powinien posiadać potwierdzone kompetencje w zakresie badań biegłości dla wody.
- Wyniki i ocenę badań biegłości należy przedstawić z okresu ostatnich 2 lat.
- Osoby zatwierdzające/autoryzujące sprawozdania z badań powinny posiadać kompetencje z zakresu systemu jakości i prowadzonych badań fizykochemicznych i/lub mikrobiologicznych wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- Kontrola złożonej dokumentacji.
- Kontrola w laboratorium.
- Organizatorzy badań biegłości i częstotliwość udziału w PT.
- Kompetencje personelu do opracowania własnych metod.
- Zapisy w Dyrektywie 2009 / 90/ EC dot. zapewnienia jakości prowadzonych badań.

Ustalanie okresów między wzorcowaniami przyrządów pomiarowych

Wzorcowanie jest procesem ustalania charakterystyki obiektu (przyrządu pomiarowego), czyli zależności między odwzorowywanymi przez wzorzec pomiarowy wartościami wielkości fizycznych wraz z ich niepewnościami a odpowiadającymi im wskazaniami wzorcowanego obiektu wraz z ich niepewnościami. Proces ten jest ważnym elementem nadzorowania wyposażenia pomiarowego. Wyniki procesu wzorcowania dostarczają cennych informacji w zakresie: oceny wymagań, które przyrząd pomiarowy powinien spełniać, zapewnienia możliwości odtworzenia pomiaru, zapewnienia spójności pomiarowej, szacowania niepewności pomiaru z uwzględnieniem poprawek systematycznych (błędów wskazań) oraz ustalania odstępów między wzorcowaniami. Ten ostatni aspekt wykorzystania wyników wzorcowania został szczegółowo przedyskutowany w pracy.

Regularne wzorcowanie wyposażenia pomiarowego jest istotnym elementem zapewnienia jakości wyposażenia pomiarowego. Warunkuje zapewnienie spójności pomiarowej oraz wiarygodność wyników pomiarów realizowanych przez laboratorium. Kluczowym aspektem w tym względzie jest określenie długości okresów czasu między kolejnymi wzorcowaniami. Wyznaczenie częstotliwości wzorcowań określonego typu wyposażenia pomiarowego jest w ogólnym przypadku złożonym procesem opartym na statystycznej analizie odpowiedniej liczby danych uzyskanych w ramach wcześniejszych wzorcowań. Nie ma jednej uniwersalnej metody, która realizowałaby to zadanie dla różnego rodzaju wyposażenia pomiarowego. Wyróżnia się kilka podejść, z których trzy można uznać za wiodące [1]:

- metoda podobieństwa – obiekty wyposażenia pomiarowego grupuje się na podstawie podobieństwa ich konstrukcji; odstęp czasu ustala się dla danej grupy na podstawie intuicji inżynierskiej;
- metoda adaptacyjna („schodkowa”) – następny odstęp czasu jest zwiększony, jeżeli parametry obiektu utrzymały się w granicach np. 80% maksymalnie dopuszczalnego błędu lub zmniejszany, jeżeli je przekroczyły;
- metoda oparta na konstrukcji karty kontrolnej – wyniki (wybrane punkty wzorcowania) wykreśla się w funkcji czasu; wyznacza się rozrzut i dryft z możliwością badania istotności zmian dokładności przyrządu (testowanie statystyczne).

W gronie tych podejść – metoda wykorzystująca formalizm karty kontrolnej Shewharta wydaje się być najbardziej ilościowym narzędziem, umożliwiającym dodatkowo ocenę rozproszenia i dryftu wyników. Konstrukcja karty kontrolnej Shewharta wymaga zdefiniowania wartości normatywnych (wartości oczekiwanej oraz miary zmienności wyników), na podstawie których są wyznaczane pozycje linii kontrolnych. Można przyjąć następujące założenia:

- linia centralna – wartość oczekiwana (wartość wzorca lub wartość oczekiwana błędu wskazania, czyli 0)
- linie kontrolne – wyznaczone w oparciu o granicę tolerancji, dopuszczalny błąd graniczny lub niepewność standardową błędu wskazania z pierwszego świadectwa.

Na tak przygotowany diagram kontrolny są następnie wprowadzane punkty eksperymentalne, którymi w tym przypadku mogą być:

- wyniki wskazań przyrządu z kolejnych świadectw wzorcowania,
- poprawki (błędy wskazań) z kolejnych świadectw wzorcowania.

Przykład wykorzystania karty kontrolnej Shewharta do oceny stabilności charakterystyki termometru przedstawia Rysunek 1 wraz z danymi zamieszczonymi w Tabeli 1.

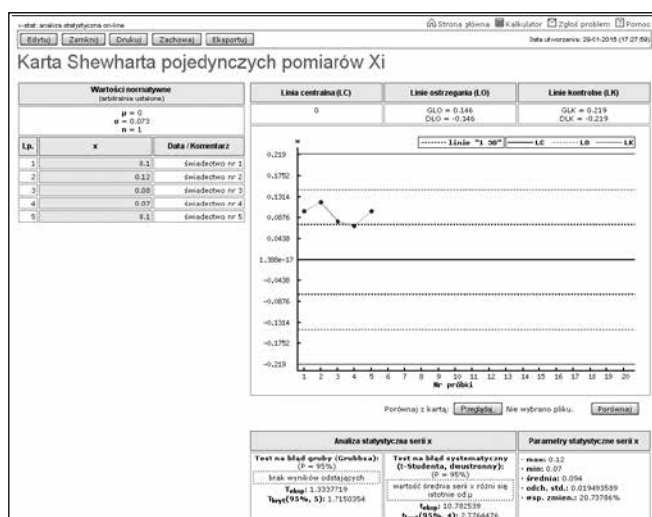
Tabela 1. Dane z kolejnych wzorcowań termometru

Nr świadectwa	Temperatura / °C	Poprawka, δ_{bw} / °C	$U (k = 2)$ / °C
1	20	0.10	0.09
2	20	0.12	0.10
3	20	0.08	0.06
4	20	0.07	0.05
5	20	0.10	0.08

W sytuacji braku narzuconych jasnych kryteriów dopuszczalnej zmienności wyników wzorcowania, wartości normatywne dla karty można oprzeć na charakterystyce z pierwszego świadectwa wzorcowania znajdującej się wśród danych zgromadzonych w Tabeli 1. Można zatem zaproponować następujące wartości pozycji linii kontrolnych:

- linia centralna: 0
- linie kontrolne: $\pm 2\sigma$, $\pm 3\sigma$

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{U_1}{k}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{bw,1}}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0.073 \text{ } ^\circ\text{C}$$



Rysunek 1. Karta kontrolna Shewharta błędów wskazań termometru poddawanego regularnym wzorcowaniom w temp. 20 °C. Karta wygenerowana w usłudze e-stat [2].

Wizualna ocena rozkładu wartości poprawek dla wybranej temperatury na Rysunku 1 (którą można dodatkowo wspomóc odpowiednim testowaniem statystycznym z grupy testów istotności t-Studenta) wskazuje na dobrą stabilność wskazań (mały dryft) termometru dla wybranej temperatury. Można zatem podjąć decyzję o wydłużeniu okresu między wzorcownikami.

O ile czas między wzorcownikami prostych przyrządów laboratoryjnych (wagi, termometry cieczowe) zwykle jest relatywnie długi i wynosi co najmniej 12 miesięcy, to dla urządzeń pracujących w zestawach np. z sondami (pH-metry, konduktometry) jednoznaczna ocena efektów starzenia jest znacząco utrudniona lub niemożliwa przy jednorazowym badaniu w procesie wzorcowania. Z tego powodu okres między wzorcownikami dla tego typu urządzeń bywa znacznie krótszy. W takiej sytuacji istotną również kwestią staje się wzrost kosztów związanych z kolejnymi odsłonami procesu wzorcowania zewnętrznego. Z drugiej jednak strony, pozorna oszczędność wynikająca z nieuzasadnionego wydłużenia odstępów między wzorcownikami może generować wzrost kosztów funkcjonowania laboratorium spowodowany podwyższeniem ryzyka utraty miarodajności pomiarów przez zwiększenie niepewności pomiaru i/lub obniżenie jakości świadczonych usług badawczo-pomiarowych. Rozwiązaniem tego problemu może być wdrożenie systemu wzorcowań (kalibracji) wewnątrzlaboratoryjnych. Okres między wzorcownikami zewnętrznymi powinien być zatem wypełniony regularnymi sprawdzeniami wyposażenia pomiarowego realizowanymi w ramach danego laboratorium. W zależności od typu urządzenia oraz dostępności odpowiednich wzorców wyróżnić można dwa podejścia: bezpośrednie i pośrednie nadzorowanie wyposażenia pomiarowego. W pierwszym przypadku dysponujemy wzorcem pewnej cechy, np. X (wraz z niepewnością standardową) bezpośrednio mierzonej przez przyrząd pomiarowy (np. pH-metr, konduktometr, spektrofotometr itp.), w drugim – wzorcem cechy, której wartość może być przekształcona na odpowiedź instrumentu za pomocą funkcji kalibracyjnej (spektrometr atomowej absorpcji, chromatograf itp.). Poniżej zamieszczone są schematy postępowania w tych dwóch przypadkach wraz z ilościowymi kryteriami akceptacji wymagań narzuconych na nadzorowane urządzenie.

Bezpośrednie sprawdzanie wyposażenia pomiarowego

Ustalenie wielkości maksymalnego dopuszczalnego błędu granicznego δ_{gr} na podstawie danych technicznych producenta (w postaci błędów względnych lub bezwzględnych) lub przepisów metrologicznych dla danego urządzenia.

Wybór odpowiedniego wzorca, dla którego są określone certyfikowane wartości cechy X , niepewności rozszerzonej $U(X)$ oraz współczynnika rozszerzenia k .

Wykonanie wielokrotnego pomiaru wzorca za pomocą testowanego przyrządu – wyznaczenie średniej (\bar{x}) i błędu wskazania: $\Delta = |\bar{x} - X|$.

Zestawienie niepewności rozszerzonej uzyskanego błędu wskazania Δ [3] z wartością błędu wskazania – kryterium spełnienia wymagań przez przyrząd, tj.

$$U(\Delta) \geq \Delta$$

gdzie

$$U(\Delta) = k u(\Delta)$$

$$u(\Delta) = \sqrt{\left[\frac{\delta_{gr}}{\sqrt{3}}\right]^2 + [SD(\bar{x})]^2 + \left[\frac{U(X)}{k}\right]^2}$$

$SD(\bar{x})$ jest odchyleniem standardowym średniej wartości mierzonej cechy x w warunkach powtarzalności.

Pośrednie sprawdzanie wyposażenia pomiarowego

- Wybór wzorca, którego certyfikowana własność jest proporcjonalna do wielkości mierzonej przez przyrząd (np. CRM stężenia analitu z wartościami stężenia c_{CRM} oraz jego niepewnością rozszerzoną $U(c_{CRM})$).
- Konstrukcja i walidacja krzywej kalibracyjnej.
- Wykonanie wielokrotnej analizy CRM – wyznaczenie średniej (\bar{c}_{kka}) za pomocą krzywej kalibracyjnej oraz wyznaczenie błędu wskazania $\Delta = | - \bar{c}_{CRM} |$.
- Zestawienie niepewności rozszerzonej uzyskanego błędu wskazania Δ z wartością błędu wskazania – kryterium spełnienia wymagań przez przyrząd, tj.

$$U(\Delta) \geq \Delta$$

gdzie

$$U(\Delta) = k u(\Delta)$$

$$u(\Delta) = \sqrt{[u(\bar{c}_{kka})]^2 + \left[\frac{U(c_{CRM})}{k} \right]^2}$$

$u(\bar{c}_{kka})$ jest niepewnością standardową stężenia analitu uzyskanego dla badanego CRM i odczytanego za pomocą krzywej kalibracyjnej.

Podsumowując, podjęcie decyzji o zmianie okresu między wzorcowaniami jest wypadkową efektów analiz wyników z poprzednich wzorcowań zewnętrznych, wyników sprawdzeń wewnętrznych oraz kryteriów akceptacji przyrządu pomiarowego.

LITERATURA

- [1] Przewodnik ILAC-G24/OIML D 10:2007 „Guidelines for the determination of calibration intervals of measuring instruments”
- [2] Analiza statystyczna online, www.e-stat.pl
- [3] Dokument EA-4/02 „Wyrażanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu”

Jacek Pilecki
Radwag Wagi Elektroniczne
Witold Lewandowski

Ocena zgodności a metrologia przemysłowa. Zapewnienie jakości wyposażenia pomiarowego na przykładzie wag elektronicznych.

Referat wyjaśnia kryteria błędów granicznych dopuszczalnych stosowanych przy ocenie zgodności, legalizacji ponownej oraz w czasie użytkowania wag nieautomatycznych. Kryteria stosowane przy ocenie wagi w czynnościach metrologii prawnej zostały omówione na podstawie klas dokładności wag. Z analizy wynika, że kryteria metrologii prawnej są wystarczające do oceny wag klasy dokładności III, czyli głównie do wag stosowanych w handlu i przemyśle. W odniesieniu do wag wyższych klas dokładności tzn. klasy II – wag laboratoryjnych, a szczególnie klasy I – wag analitycznych oraz ultra i mikrowag, kryteria metrologii prawnej w pomiarach masy o dużej dokładności spełniają wyłącznie funkcję formalną. Do oceny wagi odnośnie wymagań procedur badawczych i pomiarowych mają wówczas zastosowanie czynności metrologii przemysłowej w postaci wzorcowania lub wymagania branżowe.

1. WYMAGANIA METROLOGII PRAWNEJ ODNOŚNIE DO WAG NIEAUTOMATYCZNYCH

Do 1 maja 2004 roku (przystąpienie Polski do struktur Unii Europejskiej) przepisy metrologiczne w Polsce odnośnie do wag nieautomatycznych były tworzone przez Główny Urząd Miar, a następnie publikowane w Dziennikach Urzędowych Miar i Probiernictwa:

1. Dziennik Urzędowy Miar i probiernictwa Nr 9 z 23 grudnia 1994 r. (zarządzenie nr 37, 38 – wagi klasy dokładności I – analityczne)
2. Dziennik Urzędowy Miar i probiernictwa Nr 10 z 23 grudnia 1994 r. (zarządzenie nr 40, 41, 42 – wagi klasy dokładności II, III, IIII)

Zarządzenia te nie były całkowicie spójne z prawem, które obowiązuje w Unii Europejskiej.

W związku z tym uchwalona została Ustawa o systemie oceny zgodności z dnia 30 sierpnia 2002 roku (z późniejszymi zmianami).

Obowiązującym aktem wykonawczym do w/w ustawy jest Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 11 grudnia 2003 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla wag nieautomatycznych podlegających ocenie zgodności.

Regulacje zawarte w tym rozporządzeniu są spójne z prawem europejskim dotyczącym wag nieautomatycznych zawartych w dyrektywie 90/384/EWG Nieautomatyczne urządzenia ważące (Non-automatic weighing instruments – NAWI) zastąpionej dyrektywą 2009/23/WE.

Dokumentem normatywnym, który traktowany jest jako norma zharmonizowana do dyrektywy 90/384/EWG zastąpionej dyrektywą 2009/23/WE jest europejska i polska norma PN-EN 45501 Zagadnienia metrologiczne wag nieautomatycznych.

Obecne przepisy dzielą wagi nieautomatyczne na dwie kategorie:

Kategoria I – wagi stosowane do określania masy:

- w obrocie handlowym
- będącej podstawą do obliczania opłat targowych, ceł, podatków, premii, opustów, kar, wynagrodzeń, odszkodowań lub podobnych typów opłat
- podczas stosowania przepisów prawnych oraz przy wydawaniu opinii w postępowaniach sądowych przez biegłych i ekspertów
- pacjenta w praktyce medycznej w celu monitorowania, diagnozowania i leczenia
- przy sporządzaniu lekarstw wydawanych na receptę w aptekach
- w trakcie analiz przeprowadzanych przez laboratoria medyczne i farmaceutyczne
- przy paczkowaniu towarów

Kategoria II – wagi stosowane we wszystkich pozostałych dziedzinach

Wagi należące do kategorii I przed wprowadzeniem do obrotu powinny być poddane ocenie zgodności z wykorzystaniem procedur opisanych w rozporządzeniu Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 11 grudnia 2003 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla wag nieautomatycznych podlegających ocenie zgodności.

Aby możliwe było dokonanie oceny zgodności wag produkowanych seryjnie z wymaganiami zasadniczymi dyrektywy NAWI, wymagany jest certyfikat zatwierdzenia typu WE wydany po wykonaniu procedury badania typu WE przez uprawnioną jednostkę notyfikowaną mającą swoją siedzibę na terenie Unii Europejskiej.

Oznaczenia dla wag stosowanych w obszarze prawnej kontroli metrologicznej

Na wadze stosowanej w obszarze prawnej kontroli metrologicznej (zastosowania wymienione w kategorii I), po dokonaniu oceny zgodności powinny znajdować się:

- znak CE
- dwie ostatnie cyfry roku i numer jednostki notyfikowanej, która dokonała legalizacji WE lub dwie ostatnie cyfry roku i numer jednostki notyfikowanej, która sprawuje nadzór nad systemem jakości producenta
- zielona, kwadratowa nalepka z nadrukowaną dużą czarną literą M

Do tak oznaczonej wagi powinna być dołączona wystawiona przez producenta deklaracja zgodności z dyrektywą 2009/23/WE lub wdrażającym ją rozporządzeniem Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej.

Należy pamiętać, że każdy pomiar obarczony jest błędem. Zgodnie z wymaganiami dyrektywy 2009/23/WE wagę można uznać za sprawną, jeżeli jej wskazania mieszczą się w określonych granicach. Granice te są precyzyjnie określone przez wartości błędów granicznych dopuszczalnych. W przypadku, gdy wartość błędu jest mniejsza od wartości błędu granicznego dopuszczalnego, wagę należy uznać za poprawnie działającą.

Wartości błędów granicznych dopuszczalnych zależą od wartości działki legalizacyjnej e oraz klasy dokładności wagi.

Zasady dotyczące klasyfikacji wag nieautomatycznych na klasy dokładności oraz wartości błędów granicznych dopuszczalnych przedstawiają poniższe tabele.

Tab. 1. Charakterystyki klas dokładności wag

Klasa dokładności, Oznaczenie	Wartość działki legalizacyjnej e	Liczba działek legalizacyjnych $n = \frac{Max}{e}$		Obciążenie minimalne <i>Min</i> Wartość minimalna
		minimalna	maksymalna	
Klasa 1, Specjalna I	$0,001 \text{ g} \leq e$	50 000	—	$100 e (d)^*$
Klasa 2, Wysoka II	$0,001 \text{ g} \leq e \leq 0,05 \text{ g}$ $0,1 \text{ g} \leq e$	100 5 000	100 000 100 000	$20 e (d)^*$ $50 e (d)^*$
Klasa 3, Średnia III	$0,1 \text{ g} \leq e \leq 2 \text{ g}$ $5 \text{ g} \leq e$	100 500	10 000 10 000	$20 e$ $20 e$
Klasa 4, Zwykła IIII	$5 \text{ g} \leq e$	100	1 000	$10 e$

*) Dla wag o jednym zakresie ważenia wyposażonych w pomocnicze urządzenie wskazujące

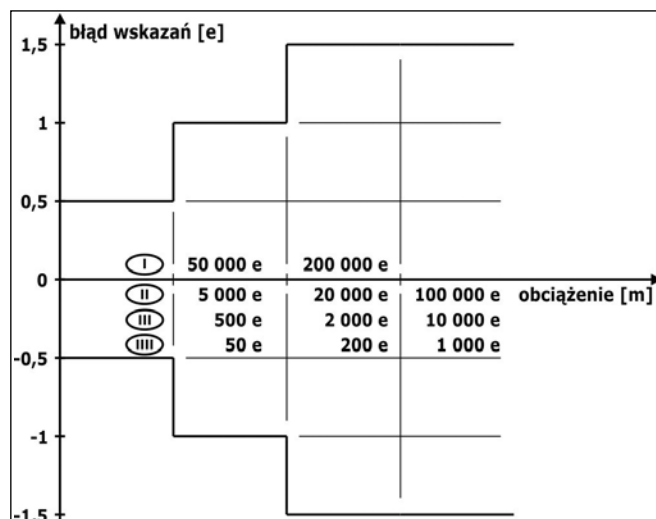
Oznaczenia: d – działka elementarna
 e – działka legalizacyjna
 n – liczba działek legalizacyjnych
 Min – obciążenie minimalne
 Max – obciążenie maksymalne

Wymagania dodatkowe: $1d < e \leq 10d$ (nie dotyczy wag klasy I)
 $d = e$ (dla wag klasy III do rozliczeń handlowych)

Tab. 2. Błędy graniczne dopuszczalne wag podczas stosowania procedur oceny zgodności

Błąd graniczny dopuszczalny	Dla obciążeń m wyrażonych w działkach legalizacyjnych e			
	Klasa			
	I	II	III	IIII
$\pm 0,5e$	$0 < m \leq 50\,000$	$0 < m \leq 5\,000$	$0 < m \leq 500$	$0 < m \leq 50$
$\pm 1e$	$50\,000 < m \leq 200\,000$	$5\,000 < m \leq 20\,000$	$500 < m \leq 2000$	$50 < m \leq 200$
$\pm 1,5e$	$200\,000 < m$	$20\,000 < m \leq 100\,000$	$2000 < m \leq 10\,000$	$200 < m \leq 1000$

BŁĘDY GRANICZNE DOPUSZCZALNE wag w użytkowaniu są dwukrotnie większe (zgodnie z PN-EN 45501)



Rys. 1. Graficzna interpretacja błędów granicznych dopuszczalnych

2. LEGALIZACJA PONOWNA

Wagi używane do określania masy dla zastosowań wymienionych w kategorii I oraz dokonaniu przed wprowadzeniem do obrotu oceny zgodności, powinny być w czasie użytkowania poddawane legalizacji ponownej. Czynność metrologii prawnej dla wag nieautomatycznych w postaci legalizacji ponownej wykonywana jest przez organy administracji miar.

Legalizacja ponowna nie daje użytkownikowi informacji o wartości błędów rzeczywistych urządzenia, stwierdza jedynie, że nie są one większe od błędów granicznych dopuszczalnych.

Przy sprawdzeniu wagi w czasie legalizacji ponownej wartość błędów granicznych dopuszczalnych jest taka sama jak przy ocenie zgodności (Tab. 2.)

Obowiązek poddawania wagi legalizacji ponownej spoczywa na użytkowniku. Zgodnie z aktualnym stanem prawnym wagę należy poddać legalizacji ponownej w przypadku:

- końca terminu zgłoszenia wagi po raz pierwszy do legalizacji ponownej po dokonaniu oceny zgodności;
- końca okresu ważności legalizacji ponownej;
- po naprawie wagi;
- gdy cechy legalizacji są zerwane lub uszkodzone (nieczytelne).

Termin zgłoszenia wagi po raz pierwszy do legalizacji ponownej po dokonaniu oceny zgodności wynosi 3 lata licząc od pierwszego dnia grudnia roku, którego oznaczenie zostało naniesione na przyrządzie podczas dokonywania oceny zgodności.

Okres ważności legalizacji ponownej wynosi 25 miesięcy licząc od pierwszego dnia tego miesiąca, w którym legalizacja została dokonana.

Dowodem dokonania legalizacji ponownej wagi nieautomatycznej są naniesione cechy legalizacji ponownej lub cechy legalizacji ponownej i świadectwo legalizacji ponownej.

3. NADZÓR WAG NIEAUTOMATYCZNYCH – KRYTERIA AKCEPTACJI WYNIKAJĄCE Z WYMAGAŃ PRAWNYCH ORAZ PROCEDUR POMIAROWYCH

W praktyce laboratoryjnej można spotkać wagi klasy I, II oraz sporadycznie III. Ich oznaczenia pokazuje poniższa tabela.

Tab. 3. Specyfikacja wag różnych klas dokładności ze względu na przeznaczenie.

Klasa dokładności	Oznaczenie	Przeznaczenie
Klasa 1 Specjalna	I	Analityczne
Klasa 2 Wysoka	II	Laboratoryjne
Klasa 3 Średnia	III	Sporadycznie w laboratoriach do mniej dokładnych pomiarów. Głównie w przemyśle i handlu do rozliczeń.

Kryteria oceny poprawności działania wag nieautomatycznych wynikające z wymagań przepisów dotyczących nadzoru metrologii prawnej są wystarczające dla użytkownika do mniej dokładnych pomiarów wykonywanych przy użyciu wag klasy dokładności II oraz III.

Decyduje tutaj głównie zależność wartości działki legalizacyjnej e w stosunku do wartości działki elementarnej d .

W klasie dokładności II istnieje zależność gdzie $d \leq e \leq 10d$

Natomiast w klasie dokładności III występuje zależność gdzie $d = e$.

Przykład 1.

Tab. 4. Charakterystyka wagi klasy dokładności II

Klasa dokładności		II
Obciążenie maksymalne	Max	360 g
Obciążenie minimalne	Min	20 mg
Działka elementarna	d	1 mg
Działka legalizacyjna	e	10 mg

Tab. 5. Błędy graniczne dopuszczalne wg normy PN-EN 45501 dla wagi klasy dokładności II

Obciążenie m wyrażone w dz. legaliz. e	Obciążenie [g]	Błąd graniczny dopuszczalny wyrażony w dz. legaliz. e	Błąd graniczny dopuszczalny [mg]
$0 < m \leq 5\,000e$	0 – 50 g	$\pm 0,5e$	± 5 mg
$5\,000e < m \leq 20\,000e$	50 g – 200 g	$\pm 1e$	± 10 mg
$20\,000e < m \leq 100\,000e$	200 g – 360 g	$\pm 1,5e$	± 15 mg

Przy dokładnych pomiarach masy przy użyciu wag analitycznych klasy dokładności I, wymagania błędów granicznych dopuszczalnych wynikających z przepisów dotyczących metrologii prawnej mają zbyt szerokie granice. Wynika to ze wspomnianej już zależności wartości działki legalizacyjnej i działki elementarnej.

Wymagania przepisów metrologii prawnej ograniczają wartość działki legalizacyjnej do wartości $e \geq 1$ mg. Natomiast wartości działki elementarnej d w wagach klasy dokładności I wynoszą:

dla wag analitycznych $d=0,1$ mg lub $d=0,01$ mg

dla mikrowag $d=0,001$ mg

dla ultra-mikrowag $d=0,0001$ mg

Przykład 2.**Tab. 6.** Charakterystyka mikrowagi klasy dokładności I

Klasa dokładności		I
Obciążenie maksymalne	<i>Max</i>	21 g
Obciążenie minimalne	<i>Min</i>	1 mg
Działka elementarna	<i>d</i>	0,001 mg
Działka legalizacyjna	<i>e</i>	1 mg

Tab. 7. Błędy graniczne dopuszczalne wg normy PN-EN 45501 dla mikrowagi klasy dokładności I

Obciążenie <i>m</i> wyrażone w dz. legaliz. <i>e</i>	Obciążenie [g]	Błąd graniczny dopuszczalny wyrażony w dz. legaliz. <i>e</i>	Błąd graniczny dopuszczalny [mg]
$0 < m \leq 50\,000e$	0 – 21 g	$\pm 0,5e$	$\pm 0,500$ mg

Z tabeli powyżej wynika, że błąd graniczny dopuszczalny dla mikrowagi w całym zakresie pomiarowym wynosi $\pm 0,5e$ czyli 0,500 mg, co daje wartość 500 działek *d*. Zatem jeżeli w czasie sprawdzania błędy pomiaru nie przekraczają ± 500 działek elementarnych, wagę należy uznać za spełniającą kryteria.

Na przykładzie mikrowagi widać, że kryterium akceptacji w tym przypadku jest absurdalnie duże i z pewnością nie spełnia oczekiwań użytkowników stosujących mikrowagi w procesach precyzyjnych pomiarów masy.

Dla wag analitycznych posiadających dokładność odczytu 0,1 mg lub większą, stosowanych w obszarze regulowanym np. w laboratoriach farmaceutycznych nadzorowanie przyrządu pomiarowego zgodnie z wymaganiami metrologii prawnej pełni funkcję czysto formalną, wynikającą z obowiązującego prawa. Aby ocenić przydatność wagi do stosowania, należy poddać ją czynności metrologii przemysłowej, czyli wzorcowaniu, które wyznacza błędy rzeczywiste w badanych punktach zakresu pomiarowego oraz określa niepewność pomiaru. Czynność wzorcowania jest czynnością dobrowolną, lecz w zasadzie wymaganą przez wdrożone w większości laboratoriów systemy zarządzania.

Niezwykle istotnym parametrem metrologicznym wag analitycznych jest parametr powtarzalności wyrażony za pomocą odchylenia standardowego z serii pomiarów. Ten parametr jest często wyznaczany przez samych użytkowników, gdyż służy między innymi do obliczenia wartości tzw. minimalnej naważki przy zachowaniu założonej dokładności ważenia.

Parametry metrologiczne takie jak powtarzalność lub liniowość, mające decydujące znaczenie dla dokładnych pomiarów masy w laboratoriach są określone przez producenta w karcie katalogowej przyrządu pomiarowego i mogą, a nawet powinny być traktowane, jako kryteria oceny błędów urządzenia. Zawierają się na poziomie kilku w przeciwieństwie do kilkudziesięciu czy nawet kilkuset działek elementarnych *d*, wynikających z odniesienia błędów granicznych dopuszczalnych do wartości działki legalizacyjnej *e*, czyli do wymagań prawnej kontroli metrologicznej.

LITERATURA

- [1] Ustawa z dnia 30 sierpnia 2002 r. o systemie oceny zgodności
- [2] Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. Prawo o miarach
- [3] Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 11 grudnia 2003 r. w sprawie zasadniczych wymagań dla wag nieautomatycznych podlegających ocenie zgodności

- [4] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 7 stycznia 2008 r. w sprawie prawnej kontroli metrologicznej przyrządów pomiarowych
- [5] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 31 stycznia 2008 r. w sprawie wymagań, którym powinny odpowiadać wagi nieautomatyczne, oraz szczegółowego zakresu sprawdzeń wykonywanych podczas prawnej kontroli metrologicznej tych przyrządów pomiarowych
- [6] Dyrektywa 2009/23/WE
- [7] Norma PN-EN 45501 Zagadnienia metrologiczne wag nieautomatycznych

Elżbieta Michniewicz
Główny Urząd Miar

Zapewnienie jakości wzorcowań i pomiarów z perspektywy działalności i doświadczeń Głównego Urzędu Miar

W referacie przedstawiono działania laboratoriów Głównego Urzędu Miar (GUM), które są prowadzone w celu zapewnienia jakości wzorcowań i pomiarów. Są to działania wynikające zarówno z zaleceń norm jak i dobrej praktyki laboratoryjnej, a także nadanej GUM roli Krajowej Instytucji Metrologicznej (NMI) i z zobowiązań międzynarodowych.

1. WPROWADZENIE

Zapewnienie jakości wykonywanych wzorcowań i pomiarów jest podstawowym obowiązkiem Głównego Urzędu Miar (GUM), który wynika zarówno z roli jaką Państwo wyznaczyło Urzędowi jak i dobrych praktyk laboratoryjnych stosowanych przez metrologów. Ponadto jest istotnym czynnikiem budowy i utrzymania zaufania klientów do oferowanych usług. GUM zapewnia jakość w sposób nowoczesny dbając o to, aby każdy element procesów wzorcowania i pomiarów był wysokiej jakości. Wykwalifikowany personel, urządzenia pomiarowe, w tym wzorce, metody pomiarowe i analiza danych, warunki lokalowe i środowiskowe mają na nią wpływ, a gwarantem jej osiągnięcia jest system zarządzania.

2. SYSTEM ZARZĄDZANIA

Główny Urząd Miar posiada sprawnie działający zintegrowany system zarządzania, który opiera się na poniższych normach:

- PN-EN ISO 9001 Systemy zarządzania jakością;
- PN-ISO/IEC 27001 Technika informatyczna – Techniki bezpieczeństwa – Systemy zarządzania bezpieczeństwem informacji – Wymagania;
- PN-EN ISO/IEC 17025:2005 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących;
- ISO Guide 34 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.

Dwie ostatnie pozycje są ściśle związane z działalnością laboratoriów. Spełnienie wymagań tych norm Urząd potwierdza poprzez samodeklarację.

W związku z tym, że utrzymywanie systemu zarządzania jest jednym z zobowiązań wynikającym z podpisania CIPM MRA – Porozumienia o wzajemnym uznawaniu państwowych wzorców jednostek miar i świadectw wzorcowania i pomiarów wydawanych przez Krajowe Instytucje Metrologiczne – zostały wypracowane mechanizmy „potwierdzające” jakość tych systemów w poszczególnych NMI. Na terenie Europy odpowiedzialny za te działania jest EURAMET e.V. (Europejskie Stowarzyszenie Krajowych Instytutów Metrologicznych) – Regionalna Instytucja Metrologiczna. Pracę w zakresie systemów zarządzania koordynuje Komitet Techniczny ds. Jakości (TC-Q). Co roku przedstawiciel GUM

bierze udział w spotkaniach Komitetu, na których przedstawia roczne sprawozdania z utrzymywania systemu. Sprawozdanie obejmuje informacje nt. stanu i zmian CMC (Calibration and Measurement Capability), głównych rozszerzeń i modyfikacji systemu zarządzania oraz księgi jakości; funkcjonowania systemu; udziału w porównaniach międzylaboratoryjnych (ILC) i badaniach bieguści (PT) w okresie sprawozdawczym oraz wizyty ekspertów międzynarodowych w danej instytucji (peer-review), w celu sprawdzenia systemu „na miejscu”. Sprawozdanie kończy się deklaracją, że wszystkie wymagania ISO / IEC 17025 oraz ISO Guide 34 zostały spełnione w omawianym okresie. W ramach wizyt, które mają charakter audytu, potwierdza się, że pracownicy wykonujący czynności pomiarowe lub wzorcowania są kompetentni, laboratorium jest zdolne do uzyskania wiarygodnych wyników zgodnie z deklarowanymi możliwościami pomiarów i wzorcowań oraz, że system zarządzania jest zgodny z wymaganiami CIPM MRA.

Wyniki przeglądu są zamieszczane w tabeli.

Country		Metre Convention Member / Associate	EURAMET Status (1)	NMI/ID	Acronym	MRA Appendix A	CMCs published or submitted	QMS presented	QMS fully implemented	Questions still to be answered	Actions still to be carried out	Confidence given (2)	QMS 1st re-evaluation	Actions still to be carried out	Confidence confirmed (2)	QMS 2nd re-evaluation	Actions still to be carried out	Confidence confirmed (2)	Accreditation (3) / Self-declaration	All declared CMCs fully covered
Poland	M	M		Central Office of Measures	GUM	y	y	y	y	n	n	y	y	n	y	y	n	y		y
		A-DI		Radio-isotope Centre POLATOM	POLATOM	y	y	y	y	n	n	y	y	n	y	y	n	y		y
		A-DI		Institute for Low Temperature and Structure Research	INTIBS PAN	y	y	y	y	n	n	y	y	n	y	y	n	y	A	y

W ramach potwierdzania funkcjonowania i doskonalenia systemu zarządzania, co roku, w laboratoriach GUM są przeprowadzane audyty wewnętrzne przez audytorów GUM.

3. PERSONEL

Szeroka gama różnorodnych i skomplikowanych działań prowadzonych przez GUM w obszarze wielu dziedzin pomiarowych narzuca konieczność zatrudniania pracowników o wysokich kwalifikacjach oraz ich ciągłego szkolenia. Nowi pracownicy mają określone programy szkoleń, obejmujące zarówno zagadnienia techniczne jak i ogólne związane z systemami zarządzania i służbą cywilną. Droga rozwoju i zwiększania kompetencji zawodowych jest określona dla każdego pracownika w Indywidualnych Programach Rozwoju Zawodowego. Ponadto pracownicy GUM biorą udział w różnych przedsięwzięciach naukowych i popularnonaukowych, gdzie mają możliwość nie tylko zaprezentowania wyników prac rozwojowych GUM, ale także możliwość kontaktów ze środowiskami naukowymi, wymiany doświadczeń i prób znalezienia rozwiązań metrologicznych problemów. Ważnym elementem w procesie podnoszenia kwalifikacji jest współpraca naukowa i techniczna w ramach organizacji międzynarodowych (BIPM, OIML, EURAMET, WELMEC). Jest ona źródłem pozyskania najnowszej wiedzy metrologicznej, pozwala na zaprezentowanie osiągnięć GUM, a także na udział we wspólnych projektach badawczych.

4. WZORCE I WYPOSAŻENIE POMIAROWE

4.1 Wzorce pomiarowe

Wzorce pomiarowe przechowywane w GUM stanowią źródło spójności pomiarowej, odniesienie dla pomiarów w kraju, a także dla zagranicznych NMI, które zgłaszają swoje wzorce do wzorcowania. GUM jest zobowiązany do zapewnienia spójności pomiarowej z jednostkami miar oraz powiązania wzorców z wzorcami międzynarodowymi. Wzorce państwowe i odniesienia przechowywane w Urzędzie, w zależności od dziedziny pomiarowej, są wzorcami pierwotnymi lub wtórnymi. Wzorce pierwotne są realizacjami jednostek miar na najwyższym międzynarodowym poziomie i stoją najwyżej w hierarchii wzorców. Potwierdzeniem ich właściwości metrologicznych są międzynarodowe porównania kluczowe i uzupełniające, bezpośrednie oraz pośrednie przez wykorzystanie wzorców wtórnych, gdy konstrukcja wzorca nie pozwala na porównania bezpośrednie. Natomiast wzorce wtórne są odnoszone do wzorców pierwotnych przechowywanych w BIPM (Międzynarodowe Biuro Miar) lub w innych NMI. Biorą także udział w międzynarodowych porównaniach.

4.2 Porównania i wzorcowania

Porównania międzynarodowe, w których bierze udział GUM, służą do określenia kompetencji technicznych GUM: walidacji i weryfikacji nowych metod pomiarowych lub badawczych, do monitorowania ogólnie stosowanych metod, porównywania metod pomiarowych stosowanych w różnych krajach, identyfikowania problemów oraz inicjowania działań naprawczych, a także wymiany wiedzy i doświadczeń oraz intensyfikacji współpracy międzynarodowej. Potwierdzają jakość wzorca, a także są istotnym elementem w procesie realizacji pierwszej części CIPM MRA, dotyczącej państwowych wzorców jednostek miar. Na podstawie wyników porównań określa się stopień równoważności wzorców, który następnie jest publikowany w bazie BIPM KCDB.

GUM uczestniczy w porównaniach kluczowych, uzupełniających, dwustronnych i pilotażowych. Porównania kluczowe są to porównania istotnej, bardzo ważnej wartości (kluczowej) danej wielkości. Zazwyczaj porównuje się, na najwyższym poziomie dokładności, państwowe wzorce jednostek miar oraz bada się zasadnicze techniki pomiarowe stosowane w danej dziedzinie. Porównania uzupełniające są to porównania związane z określonymi usługami metrologicznymi. Porównania dwustronne są to porównania prowadzone między umawiającymi się NMI lub między NMI a BIPM. Natomiast porównania pilotażowe mają na celu walidację nowych przyrządów pomiarowych lub nowych technik pomiarowych. Porównania międzynarodowe inicjują: Komitety Doradcze (CC) Międzynarodowego Komitetu Miar (CIPM), BIPM oraz regionalne organizacje metrologiczne dla krajów Europy jest to EURAMET. Częstotliwość oraz czas trwania porównania jest bardzo różna i zależy od dziedziny pomiarowej. Zdarza się, że porównania organizowane są co 10 lat jak w przypadku masy, a w niektórych dziedzinach wcale. Czas trwania porównań jest bardzo różny, w zależności od dziedziny pomiarowej wynosi średnio 3-4 lata. Niestety często jest on przekraczany, a na raport końcowy czeka się wiele lat. Wyniki porównań mają wpływ na zawartość wpisów CMC (możliwości wzorcowania i pomiarów) i w zależności od osiągniętych wyników, podczas kolejnego przeglądu, „poprawia się” lub „pogarsza” niepewność deklarowanych CMC.

Wzorce wtórne GUM - wzorce państwowe lub odniesienia – są wzorcowane, zgodnie z harmonogramem, w BIPM lub w zagranicznych NMI w przypadku, gdy BIPM nie prowadzi takich usług. Wybrane NMI muszą mieć zadawalające możliwości pomiarowe, przeważnie jest to PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Niemcy), NPL (National Physical Laboratory Wielka Brytania).

4.3 Utrzymywanie wzorców pomiarowych i stanowisk pomiarowych

Zapewnienie oczekiwanej jakości wzorów i stanowisk pomiarowych nie ogranicza się do wzorcowania w zagranicznych NMI czy do udziału w porównaniach międzynarodowych. Jest to codzienna ciągła praca nad utrzymaniem istniejącego poziomu metrologicznego i technicznego stanowisk, a także ich modernizacja. Dla wielu wzorców wykonuje się systematyczne pomiary charakterystyk metrologicznych, przeprowadza się analizę wyników, w celu określenia kierunku zmian właściwości wzorca. Modernizuje się stanowiska pomiarowe oraz buduje nowe wzorce wychodząc naprzeciw potrzebom gospodarki i społeczeństwa, czyli klienta. Pracownicy GUM prowadzą prace rozwojowe dotyczące wzorców pomiarowych, metod pomiarowych oraz analizy wyników samodzielnie lub współpracując z instytucjami naukowymi na podstawie zawartych porozumień.

5. MOŻLIWOŚCI POMIAROWE GUM

GUM oferuje szeroki zakres usług. Nie wszystkie usługi umieszczone są w bazie BIPM KCDB, jakkolwiek wszystkie mają potwierdzoną spójność pomiarową i jakość metrologiczną. Wpisy GUM zostały umieszczone w ww. bazie po przeglądzie i ocenie dokonanej przez specjalistów europejskich i spoza Europy. Podczas przeglądu oceniano zastosowane wyposażenie, wzorce, metody pomiarowe, wyniki pomiarów i kompetencje personelu. Proces aktualizacji wpisów jest ciągły. Przeglądy odbywają się, co jakiś czas w zależności od dziedziny pomiarowej. Biorąc, jako przykład dziedzinę Elektryczności i Magnetyzmu przeglądy planuje się raz w roku. Przegląd, od momentu zgłoszenia zmian do umieszczenia zaakceptowanych wpisów w bazie trwa około 2 lat i dąży się do skrócenia tego czasu. W innych dziedzinach ten czas jest znacznie dłuższy.

Wpisy do bazy podlegają pewnym rygorom, określonym przez Komitet Techniczny EURAMET zajmujący się daną dziedziną pomiarową. Ogólna tendencja jest taka, aby zmniejszać liczbę wpisów tylko do tych, z którymi można powiązać usługi pozostałe. Dyskutuje się też nad uproszczeniem formy przedstawienia danych w tabelach CMC, która obecnie jest mało czytelna i trudna do interpretacji. Przykład wpisów z dziedziny elektryczności i magnetyzmu przedstawiono w tabeli poniżej.

Electricity and Magnetism, Poland, GUM (Główny Urząd Miar, Central Office of Measures)														KCDB	
Calibration or Measurement Services			Measurand Level or Range			Measurement Conditions/Independent variables		Expanded Uncertainty							
Quantity	Instrument or artifact	Instrument Type or Method	Minimum value	Maximum value	units	Parameter	Specifications	Value	Units	Coverage Factor	Level of Confidence	Is the expanded uncertainty a relative one?	Uncertainty matrix	Comments	NMI Service Identifier
DC voltage sources: single values	Solid state voltage standard	Direct comparison	1	10	V	Fixed voltages	1 V, 1.018V, 10 V	0.01 to 0.05	μ V/V	2	95%	Yes	DC_voltage_standards	Approved on 06 August 2013	1z
DC voltage sources: low values	Multifunction calibrators	Direct comparison	0.001	10	V			0.006 to 420	μ V/V	2	95%	Yes	DC_voltage_sources	Approved on 06 August 2013	2z
DC voltage sources: intermediate values	Multifunction calibrators	Direct comparison	10	1000	V			2.4 to 5.2	μ V/V	2	95%	Yes	DC_voltage_sources	Approved on 06 August 2013	3z
DC voltage meters: very low values	DC voltmeters, multimeters	Direct comparison	1	1	mV			0.41	mV/V	2	95%	Yes		Approved on 06 August 2013	6a
DC voltage meters: intermediate values	DC voltmeters, multimeters	Direct comparison	0.001	1100	V			2.4 to 410	μ V/V	2	95%	Yes	DC_voltage_meters	Approved on 06 August 2013	4z
DC resistance standards and sources: low values	Fixed resistor, resistor box	DC bridge and range extender	0.00001	1	Ω	Oil bath temperature	23 °C	0.2 to 14	$\mu\Omega/\Omega$	2	95%	Yes	DC_resistance_standards_low_val	Approved on 06 August 2013	5z
DC resistance standards and sources: intermediate values	Fixed resistor, resistance box	Cryogenic Current Comparator or Current comparator bridge	1	1E+06	Ω	Oil bath temperature	23 °C	0.07 to 0.3	$\mu\Omega/\Omega$	2	95%	Yes	DC_resistance_standards_int_val	Approved on 06 August 2013	6z
DC resistance standards and sources: high values	Fixed resistor, resistor box	Current comparator bridge, BVD, resistance ratio bridge, direct comparison with teraohmmeter	1E+07	1E+14	Ω			0.3 to 5800	$\mu\Omega/\Omega$	2	95%	Yes	DC_resistance_standards_hi_val	Approved on 06 August 2013	7z
DC resistance standards and sources: multiple ranges	Multifunction calibrator	Direct comparison with reference multimeter	0.001	1000000	k Ω			4.3 to 5400	$\mu\Omega/\Omega$	2	95%	Yes	DC_resistance_sources	Approved on 06 August 2013	8z
DC resistance meters: low values	Ohmmeter, multimeter	Direct comparison with resistor or calibrator	1	1	Ω			7	$\mu\Omega/\Omega$	2	95%	Yes	DC_resistance_meters	Approved on 06 August 2013	13

6. WARUNKI LOKALOWE I ŚRODOWISKOWE

Podczas wykonywania pomiarów na wysokim poziomie dokładności i na bardzo czułych przyrządach pomiarowych, stanowiskach wzorcowych warunki lokalowe oraz środowiskowe odgrywają dużą rolę. Temperatura, ciśnienie atmosferyczne, pole elektromagnetyczne, drgania, układy zasilania, systemy uziemień mają duży wpływ na jakość pomiarów, a czasami mogą uniemożliwić ich przeprowadzenie. Dlatego, wiele wysiłku wkłada się w zapewnienie odpowiednich warunków środowiskowych w laboratoriach GUM. Ciągły monitoring i analiza zmian pozwala na wybranie optymalnego czasu wykonywania pomiarów i wzorcowań, zgodnych z wymaganiami zastosowanej aparatury pomiarowej, a także przyrządów klienta. Prowadzi się prace remontowe zmierzające do poprawy tych warunków, instaluje się nowe klimatyzatory, buduje w laboratoriach komory bezdechowe, klatki Faradaya itp.

7. ZAKOŃCZENIE

Zapewnienie jakości wzorcowań i pomiarów jest ciągłym, istotnym procesem, który ma znaczący wpływ na budowanie wzajemnego zaufania do wyników pomiarów, a także na pozycję instytucji. GUM świadomy swej roli odpowiada na potrzeby współczesnej gospodarki i społeczeństwa poprzez zwiększanie zdolności pomiarowych, modernizację wyposażenia pomiarowego i opracowywanie nowych metod pomiarowych, podnoszenie kompetencji technicznych i rozszerzanie zakresu usług pomiarowych, a przede wszystkim poprzez dostarczanie wiarygodnych, rzetelnych i wysokiej jakości usług.

LITERATURA

- [1] PKN-ISO/IEC Guide 99.: Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi powiązane (VIM), kwiecień 2010
- [2] PN-EN ISO/IEC 17025, grudzień 2005
- [3] Ir. J. Hulst-Szopińska.: Pomiary a system zarządzania jakością, Pomiary Automatyka Robotyka 6/2001
- [4] Mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes. Comité international des poids et mesures. Bureau international des poids et mesures. Paris, 14 October 1999
- [5] CCEM Guidelines for Planning, Organizing, Conducting and Reporting Key, Supplementary and Pilot Comparisons; 2007

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