Danuta Barałkiewicz

Wydział Chemii
Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
email: danutaba@amu.edu.pl

ZASADY METROLOGII W CHEMII JAKO NARZĘDZIA POPRAWY JAKOŚCI WYNIKÓW POMIARÓW

METROLOGICAL PRINCIPLES IN CHEMISTRY AS TOOLS FOR IMPROVE THE QUALITY OF CHEMICAL MEASUREMENTS

Streszczenie: W ciągu ostatnich lat podjęte zostały różnorodne inicjatywy zarówno na poziomie współpracy międzynarodowej, jak i pomiędzy różnymi branżami, związane z uznawalnością wyników pomiarów. Początkowo podejmowane w tym kierunku działania to przede wszystkim wprowadzanie do laboratoriów różnych systemów zarządzania jakością oraz akredytacji. Przekonano się jednak, że wszystkie te działania powinny być wspomagane znajomością zasad prowadzenia pomiarów, czyli zasad metrologii w odniesieniu nie tylko do pomiarów fizycznych, ale również do pomiarów chemicznych. W artykule przedstawiono pięć modułów związanych z metrologią chemiczną: spójność pomiarów chemicznych, walidacja procedur analitycznych, oszacowanie niepewności wyników, zastosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia i porównań laboratoryjnych.

Słowa kluczowe: metrologia w chemii, walidacja, spójność pomiarowa, niepewność, CRM, ILCs

Summary: Metrology in chemistry is based on the assumption that chemical analysis covers sample preparation and measurements themselves. Chemical aspects include, eg., sample stability, homogeneity, cross-contamination and cross-interference. All of these contribute to the measurement uncertainty. Therefore, it is important to introduce metrological principles to all chemists who deal with such measurements and in particular, to link these principles directly with the concept of uncertainty of measurement results. Five moduls (traceability in chemical measurement, uncertainty of measurement results, validation of measurement procedures, the use CRM and interlaboratory comparisions) of focusing on various aspects of metrology are described preparation.

Keywords: metrology in chemistry, traceability, validation, uncertainty, CRM, ILCs

Wprowadzenie

Stosowanie od wielu lat zasady dobrej praktyki laboratoryjnej (*Good Laboratory Practice*, GLP) oraz fachowa wiedza w zakresie metod pomiarowych pozostają podstawową wartością dobrego chemika analityka, a uwieńczeniem tych działań jest wprowadzenie zasad metrologii do pomiarów chemicznych. Nierzadko można spotkać wśród analityków opinie, że wprowadzenie zasad metrologii w pomiarach chemicznych jest tożsame ze zmianą słownictwa. Zgodnie z tym uważa się często, że nowe pojęcie „niepewność wyniku" zastępuje tradycyjne pojęcia precyzji i dokładności. W związku z tym niezmiernie ważne jest podkreślenie, że wprowadzenie zasad metrologii w odniesieniu do oceny jakości wyniku nie polega wyłącznie na zmianie nazwy, lecz dotyczy nowego podejścia metodycznego.

Jakość pomiarów chemicznych odgrywa niezmiernie ważną rolę w funkcjonowaniu współczesnego społeczeństwa, gdyż są one wykorzystywane przy podejmowaniu decyzji wpływających na jakość życia oraz w procesie wymiany towarów i usług. Z tego względu w ciągu ostatnich lat podjęte zostały różnorodne inicjatywy zarówno na poziomie współpracy międzynarodowej, jak i pomiędzy różnymi branżami, związane z uznawalnością wyników pomiarów [1]. Początkowo podejmowane w tym kierunku działania to przede wszystkim wprowadzanie do laboratoriów różnych systemów zarządzania jakością oraz akredytacji. W ostatnich latach przekonano się jednak, że wszystkie te działania powinny być wspomagane znajomością zasad prowadzenia pomiarów, czyli zasad metrologii w odniesieniu nie tylko do pomiarów fizycznych, ale również do pomiarów chemicznych [2, 3].

Głównym celem tego artykułu jest przedstawienie informacji o trzech głównych filarach dostarczonych chemikowi analitykowi przez metrologię chemiczną, poprawiających jakość wyników, takich jak: 1) spójność pomiarów chemicznych; 2) walidacja procedur

analitycznych; 3) oszacowanie niepewności wyników oraz o narzędziach umożliwiających wprowadzenie zasad metrologii do pomiarów chemicznych, czyli: 1) zastosowaniu certyfikowanych materiałów odniesienia i 2) porównaniach laboratoryjnych.

Należy pamiętać, że głównym przesłaniem metrologii w chemii jest zrozumienie procesu pomiarowego, a nie mierzenie z najmniejszą możliwą niepewnością. Należy więc zwrócić uwagę na ujednolicenie terminologii i respektowanie definicji, które zawarte są w *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology* (*VIM*) [4] oraz w *Guide to the Expression of Uncentainty in Measurements* (*GUM*) [5].

Czym właściwie jest metrologia chemiczna i dlaczego jest ona potrzebna w dziedzinie analityki chemicznej? W pomiarach fizycznych (np. długość, temperatura) wynik pomiaru zależy w dużym stopniu od jakości narzędzia pomiarowego (miarka, termometr), w zasadzie zaś nie zależy od rodzaju badanego obiektu. Natomiast w pomiarach chemicznych, poza kalibracją przyrządu pomiarowego, niezmiernie ważnym parametrem jest rodzaj analizowanej próbki. Przywołując najprostsze przykłady: przy pomiarze temperatury dowolnej cieczy ważna jest kalibracja stosowanego termometru, natomiast przy oznaczaniu zawartości danej substancji poza koniecznością stosowania odpowiednio wykalibrowanego przyrządu pomiarowego konieczna jest znajomość wpływu składników matrycy na końcowy wynik pomiaru. Przykładowo przy oznaczaniu kadmu w próbce wody morskiej zastosowanie wykalibrowanego przyrządu AAS lub ICP-MS w żadnym wypadku nie gwarantuje *a priori* uzyskania prawidłowego wyniku.

Powinniśmy pamiętać, że zarówno dobrze wyszkolony personel, jak i stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia nie zapewniają automatycznie wiarygodnych wyników. Niezmiernie ważne są następujące zasady prowadzenia pomiarów chemicznych: 1) wybranie prawidłowej procedury oraz zwalidowanie i potwierdzenie jej; 2) opisanie procedury pomiarowej równaniem modelowym; 3) zastosowanie wartości odniesienia, której dotyczą wyniki, i zademonstrowanie jej; 4) oszacowanie niepewności wyników pomiarów; 5) wybranie odpowiedniego certyfikowanego materiału odniesienia.

Główne filary w metrologii chemicznej

Spójność pomiarowa w pomiarach chemicznych (*traceability in chemical measurement*)

Wynik pomiaru może być akceptowany wszędzie, jeżeli jest wiarygodny, czyli spójny z wartością odniesienia. Możliwość porównania wyników otrzymywanych w różnych miejscach na świecie jest ważną zasadą w metrologii. Zapewnienie spójności pomiarowej w pomiarach chemicznych jest podstawowym narzędziem porównania wyników. Jest to osiągane poprzez porównanie pojedynczego wyniku względem powszechnie zaakceptowanego, najlepiej o uznaniu międzynarodowym, wzorca wyższego rzędu. Dzięki temu otrzymany wynik może być porównywalny z innym wynikiem poprzez ich odniesienie do tego samego wzorca wyższego rzędu. Ta strategia porównywania wyników do wartości odniesienia jest określana spójnością pomiarową.

Zgodnie z międzynarodowym słownikiem terminów metrologicznych VIM [6], spójność pomiarowa jest to *właściwość wyniku pomiaru lub wzorca jednostki miary, polegająca na tym, że można je powiązać z określonymi odniesieniami, na ogół z wzorcami państwowymi lub międzynarodowymi jednostkami miar za pośrednictwem łańcucha porównań, z których wszystkie mają określone niepewności.*

W praktyce spójność pomiarowa jest zapewniana zarówno poprzez odniesienie do wartości otrzymanej w wyniku pomiarów odniesienia, jak i do wartości otrzymanej dla wartości odniesienia, niesiona certyfikowanym materiałem odniesienia. Wartości odniesienia mogą być otrzymane za pomocą pomiarów metodami definitywnymi lub porównywane z wzorcami odniesienia, które produkowane są przez wyspecjalizowane międzynarodowe laboratoria. W pomiarach chemicznych najbardziej przydatną metodą określania spójności pomiarowej jest wykorzystanie walidacji metody, a określony przez analityka łańcuch zapewniający spójność pomiarową musi zawsze uwzględniać niepewność odpowiednią dla danego szczebla porównań.

Walidacja procedur pomiarowych (*validation of measurement procedures*)

Walidacja procedury pomiarowej jest jednym z ważniejszych zadań w laboratorium chemicznym. Przy wyborze odpowiedniej dla danego oznaczenia procedury pomiarowej należy uwzględnić przede wszystkim posiadane doświadczenie oraz możliwości aparaturowe laboratorium. Walidacja procedury pomiarowej pozwala na zebranie dowodów dokumentujących parametry analityczne proponowanej procedury.

Zgodnie z wymaganiami normy ISO/IEC 17025 [1], *walidacja jest potwierdzeniem przez zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione szczególne wymagania dotyczące konkretnie zamierzonego stosowania.* Najważniejszymi elementami walidacji są: 1) ocena parametrów analitycznych procedury pomiarowej; 2) określenie cech uzyskanego wyniku. Do parametrów określających daną procedurę pomiarową zaliczamy: zakres roboczy, liniowość, czułość, granice wykrywalności. Natomiast spójność pomiarowa i niepewność wyniku charakteryzują wynik oznaczania.

Podczas walidacji można wykorzystywać różne techniki, które są proponowane w odpowiednich normach. Najczęściej stosowana jest metoda krok-po-kroku, opisana w przewodniku ISO-GUM, wykorzystująca systematyczną analizę wszystkich elementów wpływających na wynik pomiaru. Walidację procedury analitycznej należy prowadzić w formie trzech punktów, nazywanych „złotymi" zasadami walidacji [3], mianowicie: 1) obejmującą całą procedurę pomiarową od pobierania próbki laboratoryjnej, poprzez

przygotowanie próbki, aż do pomiaru właściwego sygnału analitycznego; 2) obejmującą cały zakres zmienności matrycy; 3) obejmującą cały zakres możliwych stężeń oznaczanego składnika w próbkach. Główną informacją, którą uzyskuje analityk podczas walidowania procedury analitycznej, jest wykazanie, że dana procedura pomiarowa spełnia założone wymagania i może być stosowana do założonego celu.

Niepewność wyniku pomiaru (uncertainty of measurement results in analytical chemistry)

Zgodnie z międzynarodowym słownikiem terminów metrologicznych VIM [4], niepewność wyniku pomiaru definiowana jest jako: „Parametr związany z wynikiem pomiaru, charakteryzujący rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej". Umiejętność prawidłowego obliczania niepewności wyniku staje się niezbędnym narzędziem w codziennej pracy analityka. Wynika to z faktu, że wartość niepewności pokazuje przedział, w którym można uznać wynik za rzetelny, a także porównywanie wyników może być wtedy słuszne, gdy wynik jest podawany z przypisaną mu niepewnością. W przewodniku ISO-GUM [5] zawarte są ogólnie przyjęte zasady obliczania i wyrażania niepewności w różnego rodzaju pomiarach. Ważnym aspektem obliczania budżetu niepewności jest stosowanie prawa propagacji, które jest kombinacją niepewności Typu A i Typu B. Nie mniej ważnym aspektem jest umiejętność stosowania różnych rozkładów statystycznych (normalny, prostokątny, trójkątny), jakim podlega dana wielkość przy przeliczaniu wartości składowych na niepewności standardowe. Odnosi się to szczególnie do niepewności Typu B (poprzednie dane pomiarowe, dane literaturowe, informacje od producenta).

Narzędzia umożliwiające wprowadzenie zasad metrologii do pomiarów chemicznych

Certyfikowane materiały odniesienia (Certified Reference Material, CRM)

Certyfikowane materiały odniesienia zaopatrzone są w certyfikat (świadectwo, atest) wydany przez kompetentny organ krajowy lub międzynarodowy. Oprócz certyfikowanych wartości jednego lub kilku składników charakteryzują się one określoną matrycą, której obecność może w mniejszym lub większym stopniu wpływać na realizację procedury analitycznej i w następstwie na wyniki analityczne.

Certyfikowane materiały odniesienia uznawane są za najlepsze źródło zapewnienia spójności pomiarowej oraz za ważny element walidacji procedury pomiarowej. Certyfikowane materiały odniesienia o najwyższej jakości metrologicznej nazywamy „pierwszorzędowymi materiałami odniesienia". Jest to materiał, którego certyfikowane wartości otrzymano przy użyciu definitywnych metod analitycznych, czyli metod spełniających wiele bardzo trudnych warunków. Dla metod definitywnych wyniki powinny być uzyskiwane bez stosowania wzorców oznaczanej substancji, a niepewność wyniku powinna być wyrażona w jednostkach SI [7, 8]. W celu zapewnienia spójności pomiarowej stosowane w laboratoriach materiały odniesienia i wzorce robocze muszą być spójne z „pierwszorzędowymi materiałami odniesienia", a więc w systemie pomiarów jest miejsce zarówno dla CRM, dla których certyfikowane wartości uzyskano za pomocą metod definitywnych, jak i dla materiałów certyfikowanych w ramach programu badań międzylaboratoryjnych, a także dla materiałów *in-house* wykonanych w danym laboratorium i służących badaniu powtarzalności jego pracy.

W zależności od zastosowania rozróżniamy następujące materiały odniesienia: 1) czyste substancje wzorcowe, stosowane przy kalibracji przyrządów pomiarowych; 2) czyste substancje wzorcowe do odtwarzania składu matrycy; 3) matrycowe materiały odniesienia.

Próbki CRM są przygotowywane przez wyspecjalizowane pod względem metrologicznym laboratoria. Wartości odniesienia przypisane próbkom spełniają rolę kryterium, według którego laboratoria porównują otrzymane wartości oznaczeń. Porównanie otrzymanych w laboratorium wyników względem wartości odniesienia pozwala na ocenę stopnia zgodności z zewnętrzną, niezależnie otrzymaną wartością: obiektywną, spełniającą kryterium metrologiczne wartością odniesienia (z określoną własną niepewnością), niesioną wraz z certyfikowanym materiałem odniesienia. W ten sposób laboratorium pomiarowe dostało narzędzie, za pomocą którego może sprawdzić, czy otrzymywane wyniki oznaczeń dla CRM są zbliżone do wartości odniesienia.

Porównania międzylaboratoryjne (Interlaboratory Comparisions, ILC)

W porównaniach międzylaboratoryjnych wartość średnia jest wyznaczana na podstawie wszystkich wyników (po zastosowaniu kryteriów odrzucania wyników odbiegających) lub na podstawie arbitralnej decyzji. Tak więc badania te określają rozrzut wyników uzyskanych przez uczestniczące laboratoria, zapewniają odpowiedni poziom zgodności pomiarowej oraz określają „wartość umowną" na podstawie decyzji - a nie metrologii. Należy pamiętać, że porównania międzylaboratoryjne nie zapewniają spójności pomiarowej [9]. W zależności od uzyskanych wyników udział w badaniach międzylaboratoryjnych może być argumentem potwierdzającym kompetencje laboratorium w zakresie danych oznaczeń lub może być narzędziem ułatwiającym krytyczną analizę ewentualnych problemów. Udział danego laboratorium w porównaniach międzylaboratoryjnych jest dobrowolny lub wymuszony przez wymagania prawne lub akredytacyjne. W przypadku uzyskania niezadowalających wyników laboratorium powinno zbadać przyczynę odbiegających od normy wyników i podjąć odpowiednie decyzje dotyczące działań korygujących. Porównania międzylaboratoryjne są cennym źródłem informacji dla biorących w nich udział laboratoriów, ponieważ pozwalają na uzyskanie jednoznacznej informacji na temat jakości wyników.

Podsumowanie

W codziennej pracy w laboratorium chemicznym wykonanie oznaczeń najczęściej wymaga pobrania odpowiedniej porcji próbki z dostarczonego materiału do badań, następnie przeprowadzenia szeregu procesów fizycznych i chemicznych związanych między innymi z wydzielaniem analizowanego składnika matrycy, z jego ewentualnym wzbogaceniem, w końcu wykonaniem właściwego pomiaru. Wszystkie te elementy mają zasadniczy wpływ na jakość otrzymanego wyniku. Oznacza to, że wyznaczenie niepewności wyniku wymaga szczegółowej znajomości wszystkich etapów stosowanej procedury analitycznej, a to wymusza konieczność szczegółowego opisania wszystkich jej elementów. Zgodnie z zasadami metrologii, krytyczna analiza poszczególnych etapów procedury pomiarowej jest jednym z ważniejszych elementów, pozwalających na ocenę jakości wyniku oraz jest najważniejszym argumentem potwierdzającym kompetencje laboratorium. W związku z tym rozwój idei dotyczącej korzystania z zasad metrologii chemicznej jest konsekwencją wypracowanej w laboratorium kultury prowadzenia pomiarów.

Literatura

[1] ISO/IEC 1725. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO, Geneva 1999.
[2] Dube G.: Accred. Qual. Asur., 2001, **6**, 3-7.
[3] Taylor Ph., Bulska E., Vassilewa E., Majcen N. i Suchanek M.: Accred. Qual. Assur., 2003, **8**, 369- 371.
[4] ISO VIM. International vocabulary of basic and general terms in metrology. ISO, Geneva 1993.
[5] ISO-GUM. Guide to the expression of uncertainty in measurement, ISO, Geneva 1995.
[6] Letio I., Koort E., Herodes K. i Kaliurand I.: Accred. Qual. Assur., 2002, **7**, 159-162.
[7] Quinn T.: Metrologia, 1997, **34**, 61-65.
[8] Richter W.: Accred. Qual. Assur., 1997, **2**, 354-359.
[9] van der Veen A.M.H., Horvat M., Milacic R., Bucar T., Repinc U., Scancar J. i Jacimovic R.: Accred. Qual. Assur., 2001, **6**, 264-270.