Mieczysława Giercuszkiewicz-Bajtlik*, Barbara Gworek**

METODY WYRAŻANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU W ANALIZIE CHEMICZNEJ PRÓBEK ŚRODOWISKOWYCH

PROCEDURES FOR ESTIMATING THE UNCERTAINTY OF MEASUREMENT IN CHEMICAL ANALYSES OF ENVIRONMENTAL SAMPLES

Słowa kluczowe: metrologia chemiczna, niepewność wyniku pomiaru, metody szacowania budżetu niepewności analizy chemicznej próbki środowiskowej.
Key words: chemical metrology, uncertainty of measurement, methods of estimation of uncertainty of measurement in chemical analyses of environmental samples.

According to the ISO/ IEC, Guide 99 [2007] the uncertainty of measurement constitutes a parameter which provides description of the scatter of values which may be, in a justifiable way, assigned to a measured value.
Standard deviation or width of confidence interval are examples of such parameters The uncertainty of measurement does not imply doubts as to the reliability of a measurement, on the contrary, identification of uncertainty enhances confidence in the reliability of measurement results.
Within the framework of this study the procedures have been presented for evaluating the uncertainty of measurement in chemical analysis in line with the requirements of the GUM Manual [1999] and the EUROCHEM/ CITAC Manual [2000].

* ***Dr inż. Mieczysława Giercuszkiewicz-Bajtlik − Instytut Ochrony Środowiska, ul. Krucza 5/11, 00-548 Warszawa.***
** ***Prof. dr hab. Barbara Gworek − Instytut Ochrony Środowiska w Warszawie, ul. Krucza 5/11, 00-548 Warszawa; Katedra Nauk o Środowisku Glebowym, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie.***

1. WPROWADZENIE

Wprowadzenie zasad metrologii do oceny jakości wyniku dotyczy nowego podejścia metodycznego – określenia niepewności wyniku [Bulska i Taylor 2003]

Zgodnie z międzynarodowym słownikiem terminów metrologicznych [VIM; ISO 2007] niepewność to parametr związany z wynikiem pomiaru charakteryzujący rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej. Znajomość wartości niepewności przypisanych do otrzymanych wyników jest niezbędnym elementem porównania wyników miedzy laboratoriami, klientami oraz instytucjami, które wykorzystują wyniki pomiarów.

Profesjonalnie pracujące laboratoria potrafią rzetelnie wyznaczyć wartości niepewności przypisane do podawanych wyników oznaczeń. Określony przez analityka łańcuch zapewniający spójność pomiarową musi zawsze uwzględniać niepewność odpowiednią dla danego szczebla porównań. Podawanie niepewności wyniku jest również dowodem na to, że laboratorium pracuje zgodnie z uznanymi międzynarodowo standardami.

Nie jest konieczne wyznaczanie niepewności każdego pojedynczego wyniku, raz wyznaczona niepewność jest wartością, która może być odpowiednia w odniesieniu do wszystkich wyników uzyskanych przy wykorzystaniu danej procedury pomiarowej, w danych warunkach, i w danym laboratorium (Bulska 2005).

Wymóg podawania wyników z przypisaną mu niepewnością wymusza konieczność przeprowadzenia szczegółowej analizy stosowanej procedury pomiarowej oraz krytycznej oceny czynników wpływających na jakość wyników. Ważne jest, aby przekonywać chemików analityków, że to właśnie wyznaczenie niepewności jest skutecznym narzędziem pozwalającym na ocenę stosowanej procedury pomiarowej.

Umiejętność prawidłowego obliczenia niepewności wyniku staje się niezbędnym narzędziem w codziennej pracy analityka.

Wynik pomiaru może być uznany za wiarygodny jedynie w takim wypadku, jeżeli jest podany wraz z przypisaną mu niepewnością, wyznaczoną zgodnie z procedurą opisaną w wydanym przez Międzynarodową Organizację Normalizacyjną (ISO) Przewodniku GUM: „Wyrażanie Niepewności Pomiaru”[1999].

Międzynarodową normę dotyczącą niepewności pomiarowych ISO (Guide to the Expression of Uncertainty In Measurement) w 1995 r. uzgodniły i zaakceptowały następujące instytucje międzynarodowe:

1) Buremu International des Poinds et Measures – BIMP (Międzynarodowe Biuro Miar),
2) International Electrotechnical Commission – IEC (Międzynarodowa Komisja Elektrotechniczna),
3) International Federation of Clinical Chemistry – IFCC (Międzynarodowa Federacja Chemii Klinicznej),

4) International Organization for Standardization – ISO (Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna),
5) International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC (Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej),
6) International Union of Pure and Applied Physics – IUPAP (Międzynarodowa Unia Fizyki Czystej i Stosowanej),
7) National Instytute of Standards and Technology – NIST (Narodowy Instytut Standardów i Technologii),
8) International Organizaction of Legal Metrology – OMIL (Międzynarodowa Organizacja Metrologii Prawnej).

Norma została uznana przez (EA) European co-operation for Accreditation za podstawowy dokument dotyczący niepewności pomiaru. Założenia zawarte w Przewodniku GUM nowej międzynarodowej normy ISO GUM dotyczą:

1) wyróżnienia niepewności pomiaru od błędów pomiaru,
2) przyjęcia jako miary niepewności „niepewności standardowej" o symbolu $\mathbf{u}_{(x)}$,
3) określenia dwóch sposobów oceny niepewności (typ A i typ B),
4) rozróżnienie pomiarów skorelowanych i nieskorelowanych w pomiarach pośrednich,
5) wprowadzenia pojęcia „niepewności rozszerzonej" o symbolu $\mathbf{U}_{(x)}$,
6) określenia sposobu zapisu wyników pomiarowych i ich niepewności.

W Przewodniku GUM [1999] podano zasady obliczeń i sposoby wyrażania niepewności w różnego rodzaju pomiarach. Powszechnie akceptowaną procedurą obliczania niepewności opisaną w Przewodniku GUM jest metoda oparta na wykorzystaniu odpowiednich narzędzi matematycznych (analizy statystycznej wyników) umożliwiających wzięcie pod uwagę czynników wpływających na wynik.

W § 3.4.8 Przewodnika GUM podano: „Obliczanie niepewności nie jest ani zadaniem rutynowym, ani zadaniem czysto matematycznym. Zależy ono od szczegółowej wiedzy o naturze wielkości mierzonej i pomiaru. Schemat szacowania niepewności pomiaru nie może zastąpić krytycznego myślenia, uczciwości intelektualnej i zawodowych umiejętności".

W Raporcie Technicznym nr 1/2007: European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analitical Laboratories EUROLAB, pt. „Niepewność pomiaru raz jeszcze: Różne podejścia do szacowania niepewności" podano, że Przewodnik GUM [1999] jest traktowany przez środowisko badawcze jako podstawowy dokument. Pojęcie „niepewności pomiaru" jest uznawane i stosowane we wszystkich rodzajach wyników badań ilościowych, a zasady podane we wspomnianym przewodniku są w pełni akceptowane. Zgodnie z tymi zasadami konieczne jest m. in., aby:

1) oszacowanie niepewności było szerokie i obejmowało wszystkie istotne źródła błędu pomiaru;
2) niepewności wynikające z oddziaływań przypadkowych i systematycznych były traktowane jednakowo, to znaczy aby były wyrażane i łączone jako wariancje związanych z nimi rozkładów prawdopodobieństwa;

3) statystyczne szacowanie pomiarów (typ A) i techniki alternatywne, oparte na innych danych/ informacjach (typ B), były uznawane i stosowane jako sposoby w pełni równorzędne;
4) niepewności wyników końcowych były wyrażane jako odchylenie standardowe (niepewność standardowa) lub jako wielokrotność odchylenia standardowego (niepewność rozszerzona), z odpowiednim współczynnikiem liczbowym (współczynnik rozszerzenia).

W omawianym przewodniku stosuje się przede wszystkim jeden sposób szacowania niepewności: „podejście modelowania", oparte na obszernym modelu matematycznym procedury pomiaru, gdzie każdy składnik niepewności jest przypisany do odpowiedniej wielkości wejściowej, a niepewności składowe są szacowane indywidualnie i łączone jako wariancje. Ostatnio jednak większą uwagę zwrócono na alternatywne „podejście doświadczalne". Opiera się ono na badaniu charakterystyki całej metody, tak zaplanowanym i przeprowadzonym, aby uwzględnić oddziaływania możliwie jak największej liczby źródeł niepewności. W tym podejściu wykorzystuje się zazwyczaj dane dotyczące precyzji i biasu (błędu systematycznego), uzyskiwane w wewnątrzlaboratoryjnych badaniach walidacji, kontroli jakości oraz międzylaboratoryjnych badań porównawczych metody lub badań biegłości.

Podejście doświadczalne jest w pełni zgodne z Przewodnikiem GUM [1999], pod warunkiem, że przestrzegane są zawarte w nim zasady. Biorąc pod uwagę pierwsze z wymienionych zaleceń, podstawowymi warunkami rzetelnego oszacowania niepewności są:
1) dokładne zdefiniowanie wielkości, która ma być mierzona,
2) obszerna specyfikacja procedury pomiaru i obiektów badania
oraz
3) wszechstronna analiza oddziaływań wpływających na wynik pomiaru.

W ostatnich latach podjęto na międzynarodowym forum wiele inicjatyw w zakresie stosowania zasad metrologii w pomiarach chemicznych, a mianowicie:
1) EUROCHEM oraz CITAC opracowały przewodnik do wyznaczania niepewności wyniku pomiaru zgodnie z zasadami metrologii,
2) w nowej normie ISO/IEC 17025:2005: „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących" wskazano jako obowiązujące podstawowe wymaganie metrologiczne – wyznaczanie niepewności wyniku .

Przewodnik EURACHEM/ CITAC: „Quantitying Uncertainty In Analitical Measurement" (Wyrażenie niepewności pomiaru analitycznego), opracowany na podstawie przewodnika ISO opublikowano po raz pierwszy w roku 1995. Pierwsze tłumaczenie na język polski rozszerzonego wydania angielskiego tego przewodnika z 2000 r. ukazało się w 2002 roku. Zakres zastosowania tego przewodnika obejmuje wszystkie poziomy dokładności we wszystkich dziedzinach – od rutynowej analizy do podstawowych badań naukowych. Obszary, w których są niezbędne pomiary chemiczne i w odniesieniu do których można zastosować wytyczne Przewodnika EURACHEM/ CITAC [2000], to:

1) kontrola jakości i zapewnienie jakości w różnego rodzaju laboratoriach i produkcji przemysłowej,
2) badanie zgodności z przepisami,
3) badanie z wykorzystaniem uzgodnionych metod,
4) kalibracja wzorców i wyposażenia,
5) pomiary związane z opracowaniem i certyfikacją materiałów odniesienia,
6) prace naukowo-badawcze i wdrożeniowe.

W przewodniku EURACHEM/ CITAC [2000] określono, w jaki sposób do szacowania niepewności pomiaru można wykorzystać dane uzyskane na podstawie następujących badań:

1) szacowania wpływu zidentyfikowanych źródeł niepewności na wynik analityczny w przypadku wdrożonej pojedynczej procedury pomiarowej w pojedynczym laboratorium,
2) wyniki badań wewnętrznej kontroli jakości w pojedynczym laboratorium,
3) wyniki badań międzylaboratoryjnych prowadzonych przez kilka kompetentnych laboratoriów w celu walidacji metod analizy.

Tam, gdzie jest to możliwe wymaga się, aby akredytowane laboratoria badawcze postępowały zgodnie z Przewodnikiem GUM [1999], przedstawiając niepewność związaną z wynikami ilościowymi. Celem niniejszego dokumentu jest przedstawienie zaleceń dotyczących wyznaczania niepewności w badaniach ilościowych. Podstawą do oszacowania niepewności pomiaru powinna być istniejąca wiedza. Zaleca się wykorzystanie danych eksperymentalnych – (karty kontroli jakości, walidacji, badań biegłości, certyfikowanych materiałów odniesienia, podręczników itp.)

Zaleca się, aby laboratoria badawcze poddały dokładnej analizie wszystkie elementy metody badawczej oraz warunki panujące podczas wykonywania badań stosowaną metodą w celu wyznaczania niepewności związanej z wynikiem badania.

Informacje dotyczące parametrów metody badawczej zwykle uzyskuje się na podstawie:

1) danych gromadzonych podczas walidacji i weryfikacji metod badawczych przed wdrożeniem ich do stosowania w laboratorium,
2) porównań miedzylaboratoryjnych,
3) danych gromadzonych podczas sterowania jakością badań (np. próbki kontrolne),
4) programów badania biegłości.

Za pomocą badań walidacyjnych dotyczących ilościowych metod badawczych na ogół wyznacza się niektóre lub wszystkie z parametrów metody badawczej: precyzje, obciążenie (bias), liniowość.

Porównania międzylaboratoryjne prowadzone zgodnie z ISO 5725 zwykle dostarczają informacji o wartości odchylenia standardowego powtarzalności $\mathbf{s_r}$ i odchylenia standardowego odtwarzalności $\mathbf{s_R}$ (oba pojęcia zdefiniowano w ISO 3534-1) oraz mogą zapewnić oszacowanie poprawności (wyznaczonej jako obciążenie względem znanej wartości od-

niesienia). Wytyczne dotyczące zastosowania danych z porównań międzylaboratoryjnych w badaniach chemicznych podano w Przewodniku EURACHEM/ CITAC [2000].

W wytycznych European co-operation for Accreditation, dotyczących wyrażania niepewności w badaniach ilościowych – EA-04/16 z 2003 r. zwraca się uwagę, że w badaniach ilościowych uzyskuje się wynik liczbowy, a otrzymana wartość liczbowa powinna być, jeżeli jest to możliwe, wyrażona w jednostkach układu SI. Jeżeli wymagane jest podawanie wyniku wraz z oszacowaną niepewnością, zaleca się postępować zgodnie z wytycznymi podanymi w normie ISO/ IEC 17025: 2005. Liczba miejsc dziesiętnych podawanej wartości liczbowej niepewności powinna zawsze odzwierciedlać rzeczywiste możliwości pomiarowe. Z punktu widzenia procesów dotyczących wyznaczania niepewności rzadko można uzasadnić podawanie więcej niż dwóch miejsc znaczących. Zaleca się, aby wartość liczbowa wyniku była zaokrąglona w taki sposób, że ostatnia cyfra dziesiętna odpowiada ostatniej cyfrze niepewności.

We wspomnianym dokumencie wskazuje się na korzyści dla laboratoriów płynących z wyznaczania niepewności:

1) niepewność pomiaru pomaga w sposób ilościowy w ważnych problemach, takich jak sterowanie ryzykiem i wiarygodność wyników badania.
2) stwierdzenie dotyczące niepewności pomiaru może reprezentować bezpośrednią korzyść w konkurencyjności poprzez wartość dodaną i znaczenie wyniku.

2. METODY SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU

2.1. Metody oceny niepewności wyników pomiarów metodami typu A oraz typu B

W Przewodniku GUM „Wyrażanie niepewności pomiaru" [1999], pojęcie „niepewność pomiaru" określono jako uznawane oraz stosowane we wszystkich rodzajach wyników badań ilościowych i w pełni akceptowalne.

Przewodnik ten przyjmuje podejście statystyczne do rachunku niepewności oraz rozróżnia dwie metody oceny niepewności: metodę typu A i metodę typu B.

Ocena niepewności metodą typu A polega na określeniu niepewności pomiaru drogą analizy statystycznej serii wyników pomiarów. Niepewność standardowa oceniana metodą typu A jest zdefiniowana jako odchylenie standardowe średniej. Najczęstszym przykładem oceny niepewności metodą typu A jest wyznaczenie niepewności wynikającej z dokładności przyrządu pomiarowego (niepewności wzorcowania).

Ocena niepewności metodą typu B dotyczy określenia niepewności pomiaru, jeżeli nie mamy do czynienia z serią wyników. Źródłem wiedzy o rozkładzie danych w metodzie B mogą być:

1) specyfikacja dostarczona przez producenta przyrządu,
2) wcześniejsze dane pomiarowe,
3) ogólna wiedza o własnościach określonych materiałów i instrumentów,

4) niepewności przypisane danym pochodzące z literatury.

Bulska i Taylor [2003] precyzują, że szczegółowa metoda wyznaczania niepewności zgodnie z Przewodnikiem GUM [1999] obejmuje 10 etapów:

1) określanie wielkości mierzonej;
2) opisanie procedury pomiarowej w formie równania matematycznego;
3) identyfikację czynników wpływających na wynik pomiaru (niepewność); potencjalnie czynniki wpływające na wynik w pomiarach chemicznych to:
   - odzysk analitu z próbki,
   - warunki przechowywania próbki,
   - czystość stosowanych odczynników,
   - stechiometria zachodzących reakcji,
   - warunki prowadzenia pomiarów,
   - precyzja pomiarów,
   - stabilność przyrządu pomiarowego,
   - rozdzielczość przyrządu pomiarowego,
   - jakość stosowanych wzorców (niepewność wartości certyfikowanej);
4) przypisanie zgodnie z wytycznymi przewodnika, poszczególnych czynników do grupy niepewności A lub B:
   - precyzja pomiarów (A),
   - wartości uzyskane przy walidacji (A lub B),
   - dane producenta (B),
   - świadectwa kalibracji (B),
   - dane literaturowe (B);
5) obliczanie niepewności standardowej, odpowiadającej wartości odchylenia standardowego, dla każdego zidentyfikowanego czynnika wpływającego na pomiar;
6) obliczenie wartości wielkości mierzonej (zgodnie z równaniem matematycznym);
7) obliczenie standardowej niepewności złożonej;
8) obliczenie niepewności złożonej (dla wybranego współczynnika k);
9) zaleca się, aby laboratorium przeanalizowało udział poszczególnych czynników i ich wkład w całkowitą wartość niepewności;
10) należy przedstawić raport dokumentujący wyznaczanie niepewności.

Bulska i Taylor [2003] podkreślają, że metoda obliczania niepewności wyniku opisana w Przewodniku GUM [1999] została uznana za niezmiernie użyteczną z następujących powodów:

1) jest narzędziem, które w ujednolicony sposób umożliwia uwzględnianie różnorodnych informacji na temat czynników wpływających na wynik oznaczeń;
2) nie wymaga podawania jak najmniejszych wartości niepewności, skupia się raczej na konieczności podawania rzetelnych parametrów dla stosowanej procedury pomiarowej;
3) jakość wyniku analitycznego nie jest oceniana jedynie na podstawie powtarzalności

i odtwarzalności pomiarów, ale po uwzględnieniu wielu innych czynników, które nie były do tej pory brane pod uwagę.

2.2. Obliczenia statystyczne wykorzystywane przy szacowaniu niepewności

Opisana w Przewodniku GUM [1999] metoda wyznaczanie niepewności nie wymaga znajomości bardzo zaawansowanych metod statystycznych. W rzeczywistości do przeprowadzenia wszelkich niezbędnych obliczeń są uwzględnione jedynie podstawowe informacje i umiejętności.

Do najważniejszych z nich można zaliczyć znajomość prawa propagacji oraz umiejętność stosowania różnych rozkładów statystycznych. Przy przeliczaniu wartości składowych na niepewności standardowe konieczna jest umiejętność wyboru typu rozkładu, jakiemu podlega dana wartość.

Należy pamiętać, że typ wybranego rozkładu (normalny, prostokątny, trójkątny) wpływa na sposób przekształcania danej wartości w postać standardową. Dotyczy to szczególnie szacowania niepewności typu B (archiwalne dane pomiarowe, informacje producenta, dane literaturowe).

Wiele badań wykazało, że niepewność pomiaru jest często niedoszacowana.

2.3. Sposoby szacowania niepewności pomiaru

2.3.1. Modelowanie

Szacowanie niepewności za pomocą modelowania opisano w rozdziale 4 Przewodnika GUM [1999]. Model jest tworzony z uwzględnieniem wzajemnych oddziaływań wszystkich czynników, które wpływają w sposób istotny na wielkość mierzoną. Do modelu można wprowadzać poprawki, żeby uwzględnić wszystkie rozpoznane i istotne oddziaływania systematyczne. Modelowanie procesu pomiarowego może być niewykonalne ze względów ekonomicznych lub innych.

Typowym wynikiem modelowania jest „budżet niepewności" podsumowujący oszacowanie złożonej niepewności standardowej wyniku pomiaru na podstawie niepewności przypisywanych różnym wielkościom (pomiarowym i innym), które służą do oceny pomiaru.

Jeśli nie trzeba uwzględniać korelacji między wielkościami wejściowymi, to niepewność standardowa $u_{(y)}$ jest podawana jako pierwiastek kwadratowy sumy kwadratów udziałów niepewności u_i. Zazwyczaj w budżecie niepewności stosuje się wartości bezwzględne. Zawsze jest możliwe przeliczenie na niepewności względne:

$$u(y) = \sqrt{\sum u_i^2(y)},$$

gdzie:

u(y) – złożone odchylenie standardowe,

u_i – niepewność standardowa.

Budżet niepewności odnosi się do określonego pomiaru, a algorytm budżetu niepewności stosuje się do wszystkich pomiarów wykonanych z zastosowaniem tego samego układu pomiarowego, tej samej procedury i porównywalnych obiektów badań. W razie każdego nowego pomiaru niepewność standardową (złożoną) u(y) uzyskuje się przez włączenie danych wejściowych x_i i $u(x_i)$ tego pomiaru do algorytmu, według którego oblicza się y oraz u(y).

2.3.2. Wykorzystanie danych z walidacji w pojedynczym laboratorium

Najważniejsze źródła niepewności można często ocenić na podstawie badania walidacji metody. Oszacowanie biasu, powtarzalności i odtwarzalności wewnętrzlaboratoryjnej można uzyskać na podstawie prac doświadczalnych prowadzonych wewnątrz laboratorium. Można także uzyskać informacje na podstawie danych wewnętrznej kontroli jakości badań (kart kontrolnych). Ten sposób, w powiązaniu z badaniem doświadczalnym istotnych oddziaływań indywidualnych, dostarcza w zasadzie wszystkich danych wymaganych do szacowania niepewności. Najbardziej istotne zagadnienia to:

1) podczas powtarzania eksperymentu zmieniać większość wielkości, które mogą mieć wpływ na wynik,
2) oceniać bias (lub poprawność) metody.

Stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) może pomóc w oszacowaniu składnika niepewności związanego z poprawnością metody.

Podstawową zasadą tego sposobu szacowania jest łączenie oszacowań precyzji i oszacowań błędu systematycznego (biasu).

Niepewność pomiaru szacuje się jako pierwiastek kwadratowy sumy kwadratów odchylenia standardowego **s** charakterryzującego precyzję (brak precyzji) pomiaru i szacowania biasu pomiaru **b**. Uzyskuje się więc niepewność standardową **u** według równania:

$$u = \sqrt{s^2 + b^2},$$

gdzie:

u – niepewność standardowa,

s – odchylenie standardowe,

b – bias, błąd systematyczny pomiaru.

Oczywiście, ze bias pomiaru jest badany i prowadzi się działania korygujące w celu usunięcia lub zmniejszenia tego błędu możliwie najskuteczniej. W praktyce jednak często

się zdarza, że stwierdza się znaczny błąd systematyczny, ale nie ma wystarczających danych do przeprowadzenia odpowiedniej korekty. Korzystną alternatywą jest zwiększenie niepewności do wartości odpowiadającej wartości obserwowanego biasu zamiast podejmowania prób wykonania jakiejś korekty.

Precyzję procedury pomiarowej bada się podczas walidacji metody, monitoruje za pomocą kontroli jakości, a przedstawia ilościowo jako odchylenia standardowe uzyskane na podstawie powtarzanych pomiarów odpowiednich wyników badań.

Zależnie od warunków powtarzanych pomiarów uzyskuje się dwa różne odchylenia standardowe:

$\mathbf{s_{rw}}$ – odchylenie standardowe powtarzalności wewnątrzlaboratoryjnej, uzyskane w warunkach powtarzalności: ten sam wykonawca, to samo wyposażenie, krótkotrwałe powtórzenia.

$\mathbf{s_{Rw}}$ – odchylenie standardowe odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej, uzyskane w warunkach wewnątrzlaboratoryjnej odtwarzalności (często nazywanych „warunkami pośrednimi”): różni wykonawcy (jeśli się stosuje), różne wyposażenie (jeśli się stosuje), długotrwałe powtórzenia.

2.4. Bias metody i laboratorium

Najważniejsze sposoby szacowania elementów składowych biasu to:

1) wykorzystanie Certyfikowanych Materiałów Odniesienia – CRM,
2) uczestnictwo w porównaniach międzylaboratoryjnych (badanie biegłości) – PT/ILC oraz
3) badania odzysku.

Źródła biasu powinny być, w miarę możliwości eliminowane.

Zgodnie z Przewodnikiem GUM [1999], jeżeli bias jest znaczny, wynik pomiaru należy korygować, opierając się na wiarygodnych danych, takich jak CRM.

Jeśli nawet bias wynosi zero, musi być oszacowany i traktowany jako składnik niepewności. W wielu wypadkach bias może się zmieniać zależnie od matrycy. Można to zauważyć, analizując CRM kilku matryc. Bias może być zarówno dodatni, jak i ujemny.

Wyniki porównań międzylaboratoryjnych mogą być wykorzystane do oszacowania biasu w taki sam sposób jak materiał odniesienia. Aby uzyskać wiarygodną wartość biasu na podstawie wyników porównań międzylaboratoryjnych, laboratorium powinno uczestniczyć w porównaniach co najmniej 6 razy w sensownym przedziale czasu.

Jeżeli nawet uzyskane wyniki wykazują w pewnych wypadkach bilans dodatni a ujemny w innych, wszystkie wartości biasu można wykorzystać do oszacowania RMS_{bias} jako składnika niepewności.

Chociaż opisany tu sposób jest bardzo podobny do szacowania na podstawie materiałów odniesienia, to oszacowanie biasu na podstawie porównań międzylaboratoryjnych wy-

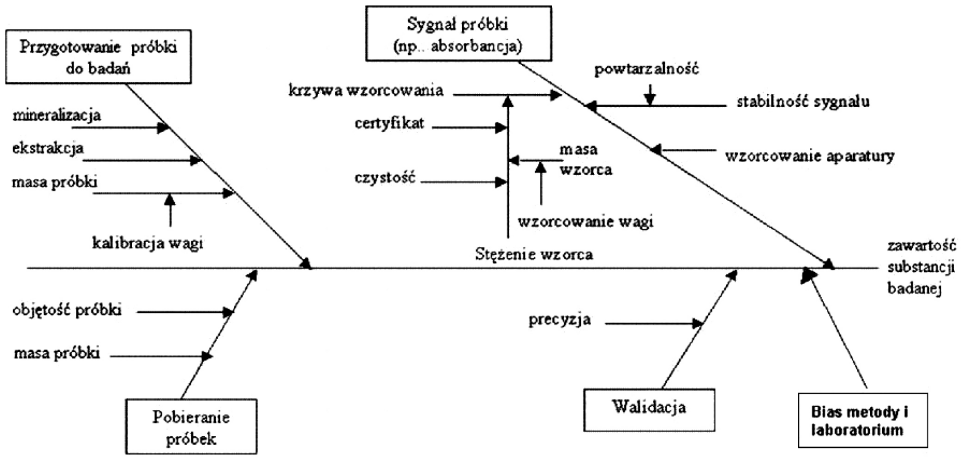
kazuje większą niepewność niż oszacowanie na podstawie CRM. Jest to częściowo spowodowane tym, że certyfikowana wartość CRM jest zwykle dokładniej oznaczona niż wartość odniesienia lub przypisana w porównaniu międzylaboratoryjnym.

3. PROCEDURA SZACOWANIA BUDŻETU NIEPEWNOŚCI WYNIKU POMIARU W ANALIZIE CHEMICZNEJ

3.1. Informacje wprowadzające

Procedurę szacowania budżetu niepewności pomiaru opracowano na podstawie Przewodnika EUROCHEM/ CITAC [2000] Opracowanie Przewodnika było finansowane przez Departament of Trade and Industry (Ministerstwo Handlu i Przemysłu Anglii), jako część programu dotyczącego wiarygodnych pomiarów analitycznych, National Measurement System Valid Analitical Measurement (VAM) Program.

Identyfikację źródeł niepewności wyniku pomiaru przedstawiono schematycznie na rysunku 1.



Rys. 1. Źródła niepewności pomiarów chemicznych

Fig. 1. Sources the uncertainty of measurement in chemical analyses

3.2. Przedmiot procedury

Przedmiotem procedury jest szacowanie wszystkich składników, które są istotne w budżecie niepewności danej metody analitycznej. W procedurze oblicza się następujące parametry budżetu niepewności:

1) niepewność standardową U_S (x_i),

2) względną niepewność standardową,
3) złożoną niepewność standardową,
4) niepewność rozszerzoną.

Niepewność standardowa $U_S(x_i)$ wyniku pomiaru x_i wyrażona jest jako odchylenie standardowe $U_S(x_i) = s$,

gdzie:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i-1}^{n}(x_n - A_v)^2}{n-1}}$$

n – ilość pomiarów,

A_v – średnia arytmetyczna wyników pomiarów,

x_n – n-ty wynik pomiaru.

Względną niepewność standardową oblicza się ze wzoru:

$$U_{SW} = \frac{U_{Sxi}}{x_i},$$

gdzie:

x_i – wyniki pomiaru,

U_{Sxi} – niepewność standardowa wyników pomiaru.

Złożoną niepewność standardową ($U_{SZ}(C)$) wyniku pomiaru C, jeżeli wynik ten otrzymuje się na podstawie pewnej liczby innych wielkości, równa się pierwiastkowi kwadratowemu sumy wyrazów będących wariancjami lub kowariancjami innych wielkości zależnych od tego, jak wynik pomiaru zmienia się w zależności od zmian tych wielkości.

$$U_{SZ}(C) = C \cdot \sqrt{\sum \left(\frac{U_{Sxi}}{x_i} \right)^2}$$

Na przykład:

$$U_{SZ}(C) = C \cdot \sqrt{\left(\frac{U_S(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{U_S(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{U_S(\text{ekstrak})}{\text{ekstrak}}\right)^2 + \left(\frac{U_S(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{U_S(\text{odzmi})}{\text{odzmi}}\right)^2 + \left(\frac{U_S(f_{\text{wzorzec}})}{f_{\text{wzorzec}}}\right)^2 + \left(\frac{U_S(c_o)}{c_o}\right)^2 + \left(\frac{U_S(A)}{A}\right)^2 + \left(\frac{U_S(\text{zm})}{\text{zm}}\right)^2 + \left(\frac{U_S(W)}{W}\right)^2 + \left(\frac{U_S(B)}{B}\right)^2}$$

gdzie:

C – wynik pomiaru,

$U_S(p)$ – niepewność wynikająca z procesu pobierania próbek,
$U_S(m)$ – niepewność wynikająca z odmierzania masy próbki,
$U_S(V)$ – niepewność wynikająca z odmierzania objętości próbki za pomocą naczyń miarowych,
$U_S(ekstrak)$ – niepewność wynikająca z odzysku próbki w procesie ekstrakcji,
$U_S(odzmi)$ – niepewność wynikająca z odzysku próbki w procesie mineralizacji,
$U_S(f_{wzorzec})$ – niepewność wynikająca z czystości /stężenia wzorca (z danych producenta),
$U_S(c_o)$ – niepewność wynikająca z dopasowania liniowego krzywej wzorcowej metodą najmniejszych kwadratów (c_o - zawartość badanego składnika w roztworze próbki),
$U_S(A)$ – niepewność wynikająca z wskazań przyrządu pomiarowego (A absorbancja),
$U_S(zm)$ – niepewność wynikająca ze zmienności pomiędzy poszczególnymi pomiarami,
$U_S(W)$ – niepewność standardowa wynikająca z pomiarów walidacyjnych (W–precyzja),
$U_S(B)$ – niepewność wynikająca z pomiarów biasu (B-błąd systematyczny).

Niepewność rozszerzona (U_R) określa przedział wokół wyniku pomiaru, od którego to przedziału oczekuje się, że obejmuje dużą część rozkładu wartości, które w uzasadniony sposób można przypisać wielkości mierzonej.

Niepewność rozszerzoną oblicza się na podstawie złożonej niepewności standardowej $U_{SZ}(C)$ i współczynnika rozszerzenia, ze wzoru:

$$U_R = k \cdot U_{SZ}(C),$$

gdzie:

k – współczynnik rozszerzenia równy 2 lub 3 w zależności od liczby stopni swobody.

Wybór wartości współczynnika k zależy od wymaganego poziomu ufności. Dla poziomu ufności w przybliżeniu 95% wartość k wynosi 2. Współczynnik k jest równoważny wartościom krytycznym t(α,f) rozkładu studenta. Dla n=20 i poziomu ufności α= 0,05, współczynnik k=2,09, dla n=10 współczynnik k=2,26.

Wynik = wynik pomiaru ± niepewność.
Niepewność wyniku nie powinna być mniejsza od odchylenia standardowego.

3.3. Przykładowe szacowanie złożonej niepewności standardowej pomiaru analitycznego

W przykładowych obliczeniach uwzględniono dane zamieszczone w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości składników niepewności standardowej wyniku pomiaru analitycznego (dane przykładowe)

Table 1. Vales the sources of uncertainty of measurement in analyses (example data)

Składniki niepewności standardowej		Wartość x	Niepewność standardowa $U_S(x)$	Względna niepewność standardowa $U_S(x)/x$
Symbol	Opis			
M_1	masa roztworu wzorcowego 1	0,199 g	0,0003 g	0,0015
M_2	masa roztworu wzorcowego 2	0,598 g	0,0003 g	0,0005
M_3	masa roztworu wzorcowego 3	1,047 g	0,0003 g	0,0003
M_4	masa roztworu wzorcowego 4	1,607 g	0,0003 g	0,0002
f_{wzorca}	Wpływ czystości wzorca	1,0015	0,0011	0,0011
Mineral	Odzysk z mineralizacji	100,08 %	19,70 %	0,1968
Ekstrak	Odzysk z ekstrakcji	93,70 %	22,70 %	0,2423
M	masa próbki	0,25 g	0,0003 g	0,0012
c_o	wpływ dopasowania liniowego krzywej wzorcowej met najmniejszych kwadratów	0,36201 µg/g	0,000399 µg/g	0,0011
A	wpływ wskazań przyrządu pomiarowego	0,356 Abs	0,003 Abs	0,0084
W	Precyzja	0,340 µg/g	0,0019 µg/g	0,0055
B	Bias	0,57 %	0,59 %	1,035

Szacowanie złożonej niepewności standardowej pomiaru analitycznego:

$$U_{SZ}(C) = C\sqrt{\sum\left(\frac{U_{S\,xi}}{x_i}\right)^2}$$

$$U_{SZ} = C\cdot\sqrt{\left(\frac{0,59}{0,57}\right)^2+\left(\frac{0,0003}{0,199}\right)^2+\left(\frac{0,0003}{0,598}\right)^2+\left(\frac{0,0003}{1,047}\right)^2+\left(\frac{0,0003}{1,607}\right)^2+\left(\frac{0,0011}{1,0015}\right)^2+\left(\frac{0,0003}{0,25}\right)^2+\left(\frac{0,000399}{0,36201}\right)^2+\left(\frac{0,003}{0,356}\right)^2+\left(\frac{0,0019}{0,340}\right)^2+\left(\frac{22,7}{93,7}\right)^2+\left(\frac{19,7}{100,08}\right)^2}$$

$$U_{SZ} = C\cdot\sqrt{1,035^2+0,0015^2+0,0005^2+0,0003^2+0,0002^2+0,0011^2+0,0012^2+0,0011^2+0,0084^2+0,2422^2+0,0055^2+0,1968}$$

$$U_{SZ} = C\cdot 1,0805$$

Szacowanie niepewności rozszerzonej pomiaru analitycznego:

$$U_R = U_{SZ}\cdot k$$

gdzie:

k – współczynnik rozszerzenia równy 2,
U_{sz} – złożona niepewność standardowa,
C – wynik pomiaru,
U_{sz} = 1,0805.
U_R = 1,0805 · 2 = 2,161
Wynik pomiaru analitycznego powinien być podawany z niepewnością rozszerzoną.

Wynik badań = C ± 2,16

PIŚMIENNICTWO

BULSKA E. 2008. Metrologia Chemiczna. Sztuka Prowadzenia Pomiarów. Wydawnictwo MALAMUT, Warszawa.

BULSKA E, TAYLOR P.D.P. 2003. On the importance of metrology in chemistry. ”In New Horizons and Challenge in Environmental Analysis and Monitoring”. Wyd. Namiśnik J., Chanowski W., Żmijewska P., Centre of Excenllence in Environmental Analysis and Monitoring, Chapter 4: 42–57.

BULSKA E. 2003. Uncertainty of Measurement Results, Training in Metrology in Chemistry. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurenments. Geel, Belgium.

BULSKA E. 2005. Porównania międzylaboratoryjne w praktyce laboratoryjnej. XI Sympozjum POLLAB: „Porównania międzylaboratoryjne”.

BULSKA E. 2007. Ocena wyników udziału laboratorium w porównaniach międzylaboratoryjnych. Analityka 2: 8–11.

DOBECKI M. 2004. Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Instytut Medycyny Pracy, Łódź.

International vocabulary of metrology – basic and general concepts and associated terms (VIM). 2007. ISO/IEC, Guide 99.

Manual for sampling and chemical analysis. EMEP/CCC Report 1/95. Norwegian Institute for Air Research.

Międzynarodowy słownik podstawowych i ogólnych terminów metrologii. 1996. GUM.

NIELSEN H. 2003. Determining Consensus Values In Interlaboratory Comparisons and Proficiency Testing. International Workshop and Sympodium Indianapolis. Indiana USA.

Niepewność pomiaru raz jeszcze: Różne podejścia do szacowania niepewności. 2007. EUROLAB TR 1/2007, ISSN 1428–6009.

Norma PN-EN ISO/ IEC 17025:2005 +Ap1:2007 +AC.2007. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.

Podręcznik obliczania niepewności pomiaru w laboratoriach środowiskowych. 2008. NORDTEST TR 537, Wersja 3.

Polityka ILAC dotycząca spójności pomiarowej wyników pomiarów. 2002. ILAC – P10.

Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca wykorzystywania badań biegłości/ porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru laboratoriów 2008. DA-05 PCA Wyd. 4.

Przewodnik GUM. 1995. Guide to the expression of uncertainly in measurement. First Edition. International Organisation for Standardisation.

Przewodnik ISO/ IEC 43-1. 1997. Badanie biegłości poprzez porównania międzylaboratoryjne. Część 1. Projektowanie i realizacja programów badania biegłości.

Przewodnik EURACHEM/ CITAC P1. 2000. Wyrażenie niepewności pomiaru analitycznego. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement.

Statistical methods for use In proficiency testing by interlaboratory comparisons. 2005. International Standard ISO 13528.

Training in Metrology in Chemistry (TrainMiC). 2003. EUROPEAN COMMISSION.

Wyrażanie niepewności pomiaru – przewodnik. 1999. Główny Urząd Miar.

Wytyczne European co-operation for Accreditation dotyczące wyrażania niepewności w badaniach ilościowych. EA-04/16. 2003.

Wprowadzenie problematyki niepewności pomiaru w badaniach w związku z wejściem do stosowania normy ISO/ IEC 17025. 2002. ILAC-G17.