ROZDZIAŁ 4
WYBRANE ASPEKTY METROLOGII CHEMICZNEJ

E.Bulska[1,2)] i P.D.P. Taylor[2)]
1) Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093 Warszawa
2) EC-JRC Institute for Reference Materials and Measurements,
Retiesweg, B-2440, Geel, Belgia

STRESZCZENIE

Wraz z rozwojem globalizacji odnoszącej się do różnorodnych aspektów działalności człowieka, również wyniki oznaczeń chemicznych zaczęły w sposób bezpośredni lub pośredni odgrywać istotną rolę w tym procesie. Jakość wyników oznaczeń 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. 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. Wprowadzenie zasad metrologii nie oznacza w żadnym wypadku wyeliminowanie systemów zapewnienia jakości (*Quality Assurance* - QA). Wprost przeciwnie, oznacza to logiczne uzupełnienie się tych dwóch aktywności, a tym samym stworzenie wspólnej platformy zapewniającej warunki sprzyjające uzyskiwaniu wyników o odpowiedniej jakości. Zasady metrologii od dawna są powszechnie stosowane w pomiarach fizycznych, lecz dopiero niedawno zaczęły być szeroko stosowane również w pomiarach chemicznych.

1. WSTĘP

W ostatnich latach obserwuje się coraz większe zainteresowanie jakością wyników analitycznych [1]. Dobrym uzasadnieniem tego zjawiska są argumenty przedstawione w jednej z publikacji [2]:
(i) W branży spożywczej jakość żywności jest określana między innymi na podstawie oznaczeń zawartości substancji o potencjalnym działaniu toksycznym. Wyniki oznaczeń chemicznych powinny być pomocne w podejmowaniu decyzji, czy nie zostało przekroczone dopuszczalne dla danej substancji stężenie, czyli czy dany produkt może zostać dopuszczony do sprzedaży. Na przykład w odniesieniu do zawartości kadmu w mleku.

(ii) W zakresie badań klinicznych decyzje medyczne są często podejmowane w oparciu o wyniki oznaczeń zawartości/aktywności danej substancji we krwi lub w moczu. Wyniki badań powinny być pomocne w podejmowaniu decyzji czy pacjent powinien zostać poddany odpowiedniej terapii medycznej, czy wystarczy zalecić zmianę trybu życia. Na przykład dotyczy to pomiarów zawartości cholesterolu we krwi.

(iii) W zakresie badań środowiskowych wyniki oznaczeń mają często konsekwencje ekonomiczne związane z określeniem warunków życia mieszkańców lub atrakcyjności turystycznej danego terenu. W związku z tym wyniki oznaczeń często mają wpływ

na cenę gruntów. Istotne jest stwierdzenie, czy cena gruntów została rzetelnie wyznaczona, biorąc pod uwagę zanieczyszczenie gleby substancjami toksycznymi.

Metrologia jest nauką o pomiarach, co oznacza, że w dużym stopniu odnosi się również do chemii analitycznej, gdzie wykonuje się wiele pomiarów. Jak wspomniano wcześniej, wyniki pomiarów chemicznych są wykorzystywane w wielu dziedzinach, między innymi w zakresie badań środowiskowych, w geologii, medycynie, jak również w różnego rodzaju podstawowych badaniach naukowych. Również w zakresie prawnym istotne decyzje opierają się na wynikach oznaczeń. Tak jak wspomniano wcześniej, wyniki pomiarów powinny stanowić rzetelną podstawę przy podejmowaniu decyzji: (i) czy dany produkt żywnościowy może być przeznaczony do spożycia; (ii) czy pacjent powinien być poddany leczeniu farmaceutycznemu; (iii) czy dany towar spełnia wymagania specyfikacji. Wyniki oznaczeń są wykorzystywane również przez instytucje rządowe lub międzynarodowe, wydające odpowiednie akty prawne i normy [3]. Znaczący rozwój chemii analitycznej w ostatnich latach mógłby sugerować, że jakość wyników analitycznych jest coraz lepsza. Niestety, wyniki wielu badań międzylaboratoryjnych świadczą dobitnie o tym, że jakość wyników jest daleka od zadowalającej. Wyniki podawane przez różne laboratoria dla oznaczania tego samego składnika w takim samym materiale różnią się często o rzędy wielkości. Wydaje się, że głównym problemem jest nieuwzględnianie w dostatecznym stopniu zasad metrologii [4]. Te wnioski wysunięto na podstawie wieloletnich doświadczeń związanych z wprowadzaniem zasad metrologii w pomiarach fizycznych. W wielu krajach podejmowane są aktywności związane z budową infrastruktury metrologicznej, również w odniesieniu do pomiarów chemicznych. Jednak skuteczne funkcjonowanie takiej infrastruktury musi opierać się na specjalistach posiadających odpowiednie przygotowanie zawodowe. W związku z tym wydaje się niezbędne szerzenie wiedzy metrologicznej znacznie większym niż do tej pory stopniu , jej brak bowiem, jak wynika z obserwacji, jest największą bolączką niedoskonałej infrastruktury metrologicznej [5].

Oczywiste jest, że wprowadzenie zasad metrologii w pomiarach chemicznych nie wpływa w zasadniczy sposób na podstawy chemii analitycznej. Stosowane od wielu lat zasady dobrej praktyki laboratoryjnej oraz fachowa wiedza w zakresie metod pomiarowych pozostaje podstawową wartością dobrego chemika analityka. Istotne zmiany zachodzą jednak w zakresie oceny jakości wyników. 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. Wymagania z tym związane zostały szczegółowo opisane w normie ISO/IEC 17025 [6].

Niniejszy rozdział składa się z kilku części poświęconych kolejno najważniejszym aspektom związanym z wykorzystywaniem zasad metrologii w pomiarach chemicznych. Po ogólnym wprowadzeniu do tematyki metrologicznej, pozostałe części poświęcone zastały omówieniu sposobów wyznaczania niepewności wyniku, spójności pomiarowej oraz walidacji procedur pomiarowych. Poza tym przedstawiono narzędzia statystyczne niezbędne do obliczania niepewności. Na zakończenie zwrócono uwagę na wybrane zagadnienia związane ze stosowaniem materiałów odniesienia oraz omówiono rodzaje badań międzylaboratoryjnych.

Jest sprawą oczywistą, że prawidłowo funkcjonująca infrastruktura metrologiczna wymaga udziału najważniejszych instytucji niezbędnych do jej realizacji, między innymi urzędów miar, laboratoriów odniesienia, centrów akredytacji oraz instytucji odpowiedzialnych za edukację [7]. Warto w tym miejscu wspomnieć o nowym programie europejskim TrainMiC (*Training in Metrology in Chemistry*), w którym właśnie współpraca między wymienionymi instytucjami jest najważniejszym osiągnięciem. Europejski program TrainMiC (www.trainmic.org) stanowi platformę otwartą na współpracę z każdą instytucją lub grupą zajmującą się wprowadzaniem zasad metrologii w pomiarach chemicznych, co zostało opisane w odnośnej publikacji [8]. W Polsce stan działań w zakresie istniejącej infrastruktury metrologicznej zastał opisany w raporcie przygotowanym na zlecenie Komisji Europejskiej - *European Commission Report EUR 199915 EN* [9]. W raporcie opisane zostały działania prowadzone przez najważniejsze instytucje rządowe: Główny Urząd Miar, Polskie Centrum Akredytacji, Polski Komitet Normalizacyjny, jak również w ramach zadań statutowych różnych ministerstw. Poza tym przedstawiona została działalność innych organizacji jak Komitet Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk, czy POLLAB i REFMAT. Zwrócono również uwagę na te uczelnie, w których prowadzone są próby wprowadzania do programów studiów aspektów metrologii chemicznej. Jak wynika z raportu, w Polsce prowadzonych jest wiele działań w tym zakresie, co jest bezpośrednim dowodem na to, jak ważne są te zagadnienia w rozwoju współczesnego społeczeństwa. W raporcie przedstawiono również działalność w zakresie udziału i/oraz prowadzenia badań międzylaboratoryjnych, jak i w zakresie produkcji materiałów odniesienia, często o uznanej międzynarodowo jakości. Wybrane przykłady zostały zebrane w załączniku do raportu.

2. METROLOGIA CHEMICZNA

Czym jest właściwie metrologia chemiczna i jaka jest jej pozycja w dziedzinie analityki chemicznej? Tym właśnie problemom poświęcony został niniejszy rozdział, w którym opisane zostały zagadnienia dotyczące metrologii fizycznej oraz jej podobieństw i różnic w odniesieniu do metrologii chemicznej. W pomiarach fizycznych (długość, temperatura) wynik pomiaru zależy w dużym stopniu od jakości narzędzia pomiarowego (miarka, termometr), natomiast w zasadzie nie zależy od rodzaju badanego obiektu. Natomiast w pomiarach chemicznych, poza kalibracją przyrządu pomiarowego, niezmiernie ważnym problemem 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 DDT w próbce mięsa zastosowanie wykalibrowanego przyrządu GC-MS w żadnym wypadku nie gwarantuje a priori uzyskania prawidłowego wyniku. W pomiarach chemicznych istotna jest walidacja całej procedury pomiarowej obejmującej przygotowanie próbki oraz ocenę wpływu składników matrycy na wynik. W pomiarach chemicznych istotne jest zwykle określenie zawartość danej substancji, co oznacza, że prawidłowe określenie celu analizy jest jednym w ważniejszych aspektów metrologicznych. Oznaczanie kadmu w próbce gleby może zarówno dotyczyć oznaczania całkowitej zawartości, jak i ilości ulegającej ekstrakcji w danych warunkach. Z tego względu istotne jest prawidłowe określenie celu prowadzonych oznaczeń, tak aby porównywanie wyników odnosiło się do takich samych warunków analitycznych.

Zgodnie z zasadami metrologii analityk powinien przeprowadzić walidację stosowanej procedury pomiarowej. Poza tym w prawidłowo prowadzonych pomiarach powinny być wykorzystywane odpowiednie wzorce umożliwiające wykazanie spójności pomiarowej uzyskanego wyniku. Istotne jest również wyznaczenie niepewności. Między innymi z tych właśnie powodów, w zakresie pomiarów fizycznych wiele lat temu został wprowadzony międzynarodowy system jednostek miar oraz podpisana konwencja metra. W przypadku pomiarów chemicznych ciągle nie jesteśmy w stanie zapewnić tak prowadzonych oznaczeń, aby mogłyby one być wzajemnie uznawane pomiędzy stronami. W międzynarodowej wymianie towarów obserwuje się często, że obie strony, sprzedający i kupujący, prowadzą własne oznaczenia, jak również odpowiednie agencje powtarzają badania tak, aby być w posiadaniu niezależnych wyników.

W tabeli 1 zebrano najważniejsze aspekty związane z zastosowaniem metrologii w pomiarach fizycznych oraz chemicznych.

Tabela 1. Aspekty metrologiczne w pomiarach fizycznych i chemicznych: podobieństwa i różnice.

Metrologia fizyczna - metrologia chemiczna		
	Fizyka	Chemia
Pomiar:	porównywanie wartości, np. temperatury	porównywanie ilości substancji, np. zawartości DDT w mleku
Jednostki:	m, s, K	mol/kg, mg/kg
Zależy od:	- bezpośredniego pomiaru	- wiele czynników wpływa na wynik pomiaru
Wpływ na wynik ma:	- przyrząd pomiarowy	-procedura chemiczna (np. ekstrakcja, mineralizacja), rodzaj materiału odniesienia oraz przyrząd pomiarowy
Badany obiekt:	- wynik nie zależy od rodzaju obiektu	-wynik zależy od rodzaju próbki (obiektu)
Przykłady:	-długość stołu, długość pokoju	- zawartość ołowiu w wodzie morskiej, w glebie, we krwi

W ciągu ostatnich lat podjęto wiele inicjatyw w zakresie wprowadzenia zasad metrologii w pomiarach chemicznych. Poniżej przedstawione zostały przykłady inicjatyw podejmowanych na forum międzynarodowym.

- Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) powołało komitet roboczy pod nazwą Consultative Committee for Amount of Substance (*Comité Consultatif pour la Quantité de Matière - CCQM*), którego zadaniem jest powiązanie pomiarów chemicznych z międzynarodowym układem miar SI (www.bipm.fr).

- EURACHEM oraz CITAC przygotowały przewodnik do wyznaczania niepewności wyniku pomiaru zgodnie z zasadami metrologii [11].

- Norma ISO/IEC 17025:1999 zastąpiła poprzednio stosowany dokument, przewodnik ISO 25, uznawany jako standard opisujący zasady funkcjonowania laboratoriów

podlegających akredytacji. Nowa norma uwzględnia wszystkie wymagania metrologiczne [6].

W codziennej pracy w laboratorium chemicznym wykonanie oznaczeń najczęściej wymaga pobrania odpowiedniej porcji próbki z dostarczonego do badań materiału, a następnie przeprowadzenia szeregu procesów fizycznych i chemicznych związanych między innymi z wydzieleniem analizowanego składnika z matrycy, z jego ewentualnym wzbogaceniem, kończąc na wykonaniu 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 poszczególnym etapów procedury pomiarowej jest jednym z ważniejszych elementów pozwalających na ocenę jakości wyniku oraz jest najważniejszym argumentem potwierdzającym kompetencje laboratorium. W związku z tym laboratorium nie powinno stosować podanych poniżej argumentów:

- uzyskane wyniki są prawidłowe, nie ma potrzeby wykazywania tego,
- nie ma potrzeby określania z wykazywania spójności pomiarowej,
- nie jest możliwe zapisanie równania dla prowadzonej procedury pomiarowej,
- im mniejsza wartość niepewności tym lepsze jest moje laboratorium,
- laboratorium wykonuje takie oznaczenia od dawna, znamy się na tym.

Mimo widocznej ciągle jeszcze niechęci wśród analityków do uznania konieczności stosowania zasad metrologii, wyniki badań międzylaboratoryjnych nieustannie pokazują, że same deklaracje dotyczące kompetencji laboratorium nie są wystarczające, ważne jest praktyczne wykazanie swoich kompetencji [4]. W związku z tym wydaje się zasadne przekonywanie analityków do uznawania w swojej codziennej pracy zasad, które zostały zebrane poniżej:

Wartość prawdziwa : informacje, które uzyskuje się w trakcie pomiarów są zawsze ograniczone, wartość prawdziwa istnieje jedynie w teorii, a w rzeczywistych pomiarach powinniśmy mówić o wartości najbardziej zbliżonej do prawdziwej.

1. Realizm: analityk powinien wykorzystywać w jak najlepszy sposób posiadaną infrastrukturę, pamiętając, że nie jest możliwe stworzenie warunków idealnych dla realizacji danych pomiarów.
2. Rzetelność: warto, aby wszystkie elementy wykonywanych operacji były rzetelnie dokumentowane, bez unikania podawania nawet niewygodnych faktów.
3. Krytyczna ocena: aby dostrzec problem, należy krytycznie oceniać prowadzone działania.
4. Wymiana informacji: konieczne jest stosowanie ujednoliconej interpretacji stosowanego słownictwa i pojęć, tak, aby zapewnić pełne zrozumienie pomiędzy analitykami pracującymi w różnych laboratoriach oraz/lub w różnych dziedzinach.

Wprowadzanie podstawowych zasad metrologii w pomiarach chemicznych, wymuszone między innymi poprzez wprowadzenie międzynarodowej normy ISO/IEC 17025:1999, można zawrzeć w kilku zasadniczych punktach:

1. Należy wybrać zasadną technicznie procedurę pomiarową, a następnie przeprowadzić jej walidację (w przypadku metod walidowanych, laboratorium

powinno potwierdzić możliwość uzyskania wymaganych parametrów pomiarowych).
2. Należy opisać procedurę pomiarową w formie równania matematycznego (model matematyczny).
3. Należy określić wzorzec, względem, którego wynik zachowuje spójność pomiarową oraz wykazać tę spójność.
4. Należy wyznaczyć niepewność wyniku.
5. Należy zastosować odpowiedni Certyfikowany Materiał Odniesienia.

3. SPÓJNOŚĆ POMIAROWA

Najważniejszą cechą rzetelnego wyniku jest jego spójność pomiarowa względem stosowanego wzorca, co daje możliwość porównywania wyników pomiarów. Zapewnienie spójności pomiarowej jest realizowane poprzez porównywanie pojedynczego wyniku względem powszechnie zaakceptowanego, najlepiej o uznaniu międzynarodowym, wzorca wyższego rzędu. Dzięki temu otrzymany wynik może być porównywany z innym wynikiem poprzez ich odniesienie do tego samego wzorca najwyższego rzędu.

Zgodnie z międzynarodowym słownikiem terminów metrologicznych VIM [12] (VIM, 6.10) 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 nieprzerwanego łańcucha porównań, z których wszystkie mają określone niepewności".

Użyteczne porównanie wyników pomiarów jest zasadne wtedy , gdy są one wyrażone w takich samych jednostkach (lub odnoszą się do takiej samej skali pomiarowej). Większość stosowanych w chwili obecnej jednostek należy do międzynarodowego systemu jednostek SI (m, kg, s, A, K, mol); jednostki te mogą być stosowane samodzielnie lub jako ich kombinacja. Spójność pomiarowa może być również realizowana poprzez odniesienie do powszechnie uznanych skali wartości, jak na przykład:

- parametr „delta" stosowany w pomiarach izotopowych,
- skala pH,
- liczba oktanowa przy ocenie jakości paliwa.

Prowadzenie pomiarów to przede wszytkim porównywanie wartości mierzonej (np. całkowita zawartość DDT w próbce) z odpowiednim wzorcem. Jak wspmniano wcześniej, w większości pomiarów chemicznych wynik pomiaru jest wyrażany w jednostkach SI (do wyjątków należy wyznaczanie pH, liczby oktanowej), co oznacza, że zakłada się a priori spójność pomiarową z układem SI. Każdy wynik powinien być spójny z wzorcem o najwyższej jakości metrologicznej. W codziennej praktyce stosuje się zwykle zamiast wzorców pierwszego rzędu (o najwyższej wartości metrologicznej) wzorce robocze. Porównywanie wyników oznaczeń wymaga również tego, aby każdy wynik był wyposażony w przypisaną mu niepewność. W związku z tym przy wyznaczaniu niepewności niezbędne jest również uwzględnienie niepewności wartości certyfikowanej danego wzorca. W celu zapewnienia spójności pomiarowej stosowane wzorce robocze muszą być spójne z wzorcami wyższego rzędu. Tego typu wzorce, o najwyższej jakości metrologicznej, są uznawane jako najlepsza z możliwych realizacja jednostki spójnej z SI dla danego problemu analitycznego. Komitet CIPM –

MRA opracował odpowiednie procedury pozwalające na ocenę jakości proponowanych wzorców. Informacje na ten temat można znaleźć na stronie internetowej BIPM (www.bipm.org).

Tabela 2. Hierarchia wzorców

Jakość metrologiczna	**Wzorzec**	**Instytucja odpowiedzialna**	Niepewność
↑	Pierwszego rzędu		↓
	Międzynarodowy	BIPM*)	
	Państwowy	GUM**)	
	Odniesienia	Akredytowane laboratorium kalibracyjne	
	Pośredni	Producent	
	Przenośny	Laboratorium	
	Roboczy	Laboratorium	

*) *Bureau International des Poids et Mesures*
**) Główny Urząd Miar

Przy realizacji spójności pomiarowej w pomiarach chemicznych niezbędne jest prawidłowe określenie celu pomiarów, uwzględnienie wpływów matrycy, uwzględnienie różnorodności składu poszczególnych porcji próbki, niehomogeniczności badanego materiału oraz trwałość próbki.

Określenie oraz wykazanie spójności pomiarowej w pomiarach chemicznych wymaga uwzględnienia kilku aspektów. W jaki sposób to można osiągnąć? Przede wszystkim należy: (i) określić jednoznacznie cel pomiarów oraz wybrać odpowiednią procedurę pomiarową; (ii) następnie należy opisać procedurę pomiarową w formie równania matematycznego; (iii) korzystając z przeprowadzonej walidacji procedury wykazać, iż w obliczeniach uwzględniono wszelkie czynniki mogące mieć wpływ na wynik końcowy; (iv) wybrać właściwy wzorzec odniesienia; (v) wyznaczyć niepewność, jaką można przypisać do otrzymanego wyniku pomiaru.

Oznacza to, że zapewnienie i wykazanie spójności pomiarowej wyniku wymaga przeprowadzenia każdorazowo porównania wartości mierzonej ze znaną wartością dla stosowanego wzorca. W pomiarach chemicznych najbardziej przydatną metodą określania spójności pomiarowej jest wykorzystanie procedury walidacji metody. Określony przez analityka łańcuch zapewniający spójność pomiarową musi zawsze uwzględniać niepewność odpowiednią dla danego szczebla porównań.

W praktyce, spójność pomiarowa dla pomiarów chemicznych jest określana bądź poprzez odniesienie do wartości otrzymanej w wyniki pomiarów referencyjnych, bądź do wartości otrzymanej dla wzorców odniesienia, które z kolei mają powiązanie z wartością otrzymaną w wyniku pomiarów referencyjnych. Wartości odniesienia otrzymane bądź za pomocą pomiarów referencyjnych, bądź porównywane z wzorcami odniesienia, powinny być dostarczane przez wyspecjalizowane laboratoria o międzynarodowej reputacji w tej dziedzinie.

4. NIEPEWNOŚĆ WYNIKU POMIARU

Niepewność jest definiowana jako (VIM, 3.9) "Parametr, związany z wynikiem pomiaru, charakteryzujący rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej".

Znajomość wartości niepewności przypisanych do otrzymywanych wyników jest niezbędnym elementem porównywania wyników między laboratoriami, klientami oraz instytucjami, które wykorzystują wyniki pomiarów. Profesjonalnie pracujące laboratoria potrafią rzetelnie ocenić swoje kompetencje, a tym samym wyznaczyć wartości niepewności przypisane do podawanych wyników oznaczeń. Akceptowana wartość niepewności wyniku powinna zawsze być oceniana pod kątem wymagań stawianych dla pomiarów i każdorazowo uzgadniania z odbiorcą wyników. Należy zawsze mieć na uwadze fakt, iż czasami nawet duże wartości niepewności mogą być z powodzeniem akceptowane, a czasami niezbędne jest prowadzenie pomiarów tak, aby uzyskać bardzo małe wartości niepewności.

Wymóg wyznaczania niepewności w istotny sposób zmienił podejście chemików do kryteriów oceny jakości wyników. Wyznaczanie niepewności zostało jednak w ostatnich latach niepotrzebnie wyolbrzymione. W wielu przypadkach analitycy uważają, że wysiłek skierowany na wyznaczanie niepewności jest niepotrzebny i robi się tak, bo norma tego wymaga. W wielu przypadkach można spotkać opinię, że wyznaczanie niepewności jest bardzo trudne i skomplikowane. "Musimy to robić, więc robimy". Wymóg podawania wyniku z przypisaną mu niepewnością jest rzeczywiście bardzo wyraźnie wyartykułowany w normie ISO/IEC 17025. Warto jednak zwrócić uwagę na fakt, iż konieczność wyznaczania niepewności wymusza konieczność przeprowadzenia szczegółowej analizy stosowanej procedury pomiarowej oraz krytycznej oceny czynników wpływających na jakość wyniku. Niestety, zagadnienia związane z tymi wymaganiami nie są w odpowiedni sposób uwzględniane w programach nauczania chemii analitycznej w większości uczelni, a pojęcia błędów przypadkowych i systematycznych są ciągle podstawą oceny jakości wyniku. W wielu przypadkach analitycy zwiększają ilość powtórzeń uważając, że jest to droga do osiągnięcia bardziej rzetelnych wyników. W związku z tym ważne jest, aby przekonywać chemików analityków, iż to właśnie wyznaczanie niepewności jest bardzo wygodnym i skutecznym narzędziem pozwalającym na ocenę stosowanej procedury pomiarowej. Powtarzanie oznaczeń 2, 10 czy 100 razy w żadnym wypadku nie przyczynia się do uzyskania rzetelnych wyników oznaczeń.

Wynik pomiaru może być uznany za wiarygodny jedynie wtedy, gdy jest podawany wraz z przypisaną mu niepewnością, wyznaczoną zgodnie z procedurą opisaną w przewodniku ISO-GUM.

Oczywiste jest, iż najważniejszym powodem powszechnego stosowania niepewności są wymagania normy ISO/IEC 17025:1999 oraz akredytacja laboratoriów. Poza tym można wymienić jeszcze wiele innych argumentów. Na potrzeby laboratorium wyznaczanie niepewności może być użyteczne przy opisywaniu wszystkich elementów procedury pomiarowej, które mogą mieć istotny wpływ na wynik pomiaru. Podawanie niepewności wyniku jest również dowodem na to, iż laboratorium pracuje zgodnie z uznanymi międzynarodowo standardami. Dla użytkowników wyników wartość niepewności pokazuje przedział, w którym klient może uznać wynik za rzetelny. Należy bardzo wyraźnie podkreślić, iż prawidłowo przeprowadzone obliczenia niepewności pozwalają na krytyczną ocenę stosowanej

procedury pomiarowej. Podawanie wyniku z przypisaną mu niepewnością jest niezmiernie ważne przy porównywaniu wyników, szczególnie wtedy, gdy podejmowane na tej podstawie decyzje dotyczą poziomów w obszarze bliskim wartościom granicznym (na przykład najwyższe dopuszczalne stężenie danej substancji - NDS).

Podsumowując powyższe rozważania, można stwierdzić, iż umiejętność prawidłowego obliczania niepewności wyniku staje się niezbędnym narzędziem w codziennej pracy analityka. Wynika to z faktu, iż porównywanie wyników może być wtedy słuszne, gdy wynik jest podawany z przypisaną mu niepewnością. Prawidłowo ocenione wartości niepewności są również niezbędne przy określaniu spójności pomiarowej. W wydanym przez międzynarodową organizację ISO przewodniku "Wyrażanie niepewności pomiaru" [Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" (GUM)] [10] zawarte są ogólnie przyjęte zasady obliczania i wyrażania niepewności w różnego rodzaju pomiarach. Zgodnie z opisanymi wytycznymi procedura obejmuje identyfikację potencjalnych czynników wpływających na wynik pomiaru, określenie (na podstawie własnych danych eksperymentalnych lub na podstawie doniesień literaturowych) ich wielkości liczbowych, uwzględnienie udziału wszystkich składowych i obliczenie wartości niepewności złożonej, a następnie niepewności rozszerzonej. Tak jak wspomniano wcześniej, powszechnie akceptowaną procedurą obliczania niepewności jest ta opisana w przewodniku GUM. Jest ona oparta na wykorzystaniu odpowiednich narzędzi matematycznych (statystycznych) umożliwiających wzięcie pod uwagę różnych czynników wpływających na wynik. Dzięki temu możliwe jest uzyskanie wartości liczbowej (niepewności) uwzględniającej wcześniejsze wyniki pomiarów, bieżące dane eksperymentalne, informacje od producenta aparatury czy wzorców oraz dane literaturowe. Należy jeszcze raz przypomnieć, że podawanie wyniku z przypisaną mu niepewnością nie oznacza, że wartość niepewności musi być bardzo mała.

Warto w tym miejscu zacytować fragment z przewodnika GUM § 3.4.8. "…Obliczanie niepewności nie jest ani zadaniem rutynowym, ani zadaniem czysto matematycznym.; Zależy ono od szczegółowej wiedzy o naturze wielkości mierzonej i pomiaru….". W pomiarach chemicznych istotnym źródłem niepewności może być sposób przygotowania próbki (wyrażany w formie odzysku) lub efekty matrycowe wpływające na wynik oznaczenia. Te aspekty pomiarów chemicznych stanowią najważniejszą różnicę w stosunku do pomiarów wielkości fizycznych.

Kiedy zachodzi konieczność obliczania niepewności? Oczywiste jest, że nie dotyczy to każdego oznaczenia, lecz ma miejsce w przypadku, gdy:
- laboratorium wprowadza nową procedurę pomiarową,
- zmieniają się warunki prowadzenia pomiarów (nowy przyrząd, nowy pracownik),
- w czasie walidacji procedury pomiarowej.

Wartość niepewności wyniku wyznaczona dla danej procedury pomiarowej może być następnie wykorzystywana przy podawaniu wyników dla klientów. Tak więc należy jeszcze raz podkreślić, że nie jest konieczne wyznaczanie niepewności każdego pojedynczego wyniku, raz wyznaczona niepewność jest wartością, która może być wykorzystywana dla wszystkich wyników uzyskanych przy wykorzystaniu danej procedury pomiarowej, w danych warunkach.

Szczegółowa procedura wyznaczania niepewności, zgodnie z przewodnikiem GUM obejmuje 10 etapów:

1. Określenie wielkości mierzonej.

2. Opisanie procedury pomiarowej w formie równania matematycznego.

3. Identyfikację czynników wpływających na wynik pomiaru (niepewność)

Potencjalne czynniki wpływające na wynik w pomiarach chemicznych to przede wszystkim: odzysk analitu z próbki; warunki przechowywania próbki; czystość stosowanych odczynników; stechiometria zachodzących reakcji; warunki prowadzenie pomiarów; precyzja pomiarów; stabilność przyrządu pomiarowego; rozdzielczość przyrządu pomiarowego; jakość stosowanych wzorców (niepewność wartości certyfikowanej).

4. Przypisanie poszczególnych czynników do grupy niepewności typu A lub B.

Zgodnie z wytycznymi przewodnika, wyróżnia się niepewności typu 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 1 odchylenia standardowego, dla każdego zidentyfikowanego czynnika wpływającego na pomiar;

Uwaga: przed zastosowaniem prawa propagacji wszystkie wartości składowe muszą zostać wyrażone w formie niepewności standardowej. Stosuje się następujące kryteria:
- odchylenie standardowe - bez konieczności przeliczania,
- przedział ufności - konieczne przeliczenie,
- określony przedział - konieczne przeliczenie,
- niepewność rozszerzona - konieczne przeliczenie.

6. Obliczenie wartości wielkości mierzonej (zgodnie z równaniem matematycznym).

7. Obliczenie standardowej niepewności złożonej.

Uwaga: Przy założeniu braku korelacji pomiędzy poszczególnymi składowymi stosuje się prawo propagacji.

8. Obliczenie niepewności złożonej (dla wybranego współczynnika rozszerzenia k);
Współczynnik rozszerzenia k może przyjmować różne wartości, w zależności od wymaganego poziomu ufności. Najczęściej stosuje się wartość k = 2 lub 3, co przy założeniu rozkładu normalnego oznacza przedział ufności w przybliżeniu odpowiednio 95% lub 99%.

9. Zaleca się, aby laboratorium przeanalizowało udział poszczególnych czynników i ich wkład w całkowitą wartość niepewności.

10. Należy przedstawić raport dokumentujący wyznaczanie niepewności.

Procedura obliczania niepewności wyniku opisana w przewodniku ISO-GUM została uznana za niezmiernie użyteczną z następujących powodów:

- jest narzędziem, które w ujednolicony sposób umożliwia uwzględnianie różnorodnych informacji na temat czynników wpływających na wynik oznaczeń,
- nie wymaga podawania jak najmniejszych wartości niepewności, skupia się raczej na konieczności podawania rzetelnych parametrów dla stosowanej procedury pomiarowej,
- 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.

5. OBLICZENIA STATYSTYCZNE WYKORZYSTYWANE PRZY WYZNACZANIU NIEPEWNOŚCI

Opisana w przewodniku ISO-GUM procedura wyznaczanie niepewności nie wymaga znajomości bardzo zaawansowanych metod statystycznych. W rzeczywistości, jedynie podstawowe informacje są niezbędne do przeprowadzenie wszelkich niezbędnych obliczeń. Do najważniejszych 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, trójkrotny) wpływa na sposób przekształcania danej wartości w postać standardową. Dotyczy to szczególnie niepewności typu B (archiwalne dane pomiarowe, informacje producenta, dane literaturowe).

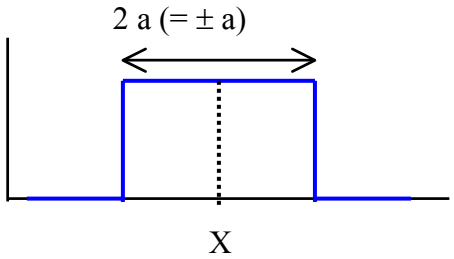
Przykłady stosowania różnych rozkładów

I. **Rozkład normalny** jest wykorzystywany w sytuacjach, gdy ocenia się wartości, na które różne czynniki wpływają w sposób przypadkowy.

Niepewność wyniku jest podana w formie odchylenia standardowego **s**, względnego odchylenia standardowego $\mathbf{s/x_{śr}}$ lub współczynnika wariancji **CV%**. Niepewność w takim przypadku odzwierciedla poziom ufności 90%.
W przypadku wartości wyznaczonych dla 2 lub 3 wartości odchylenia standardowego należy zastosować przeliczanie zgodnie z niżej podanymi równaniami:

U(x) = c / 2 (dotyczy poziomu ufności 95%)
U(x) = c / 3 (dotyczy poziomu ufności 99,7%)

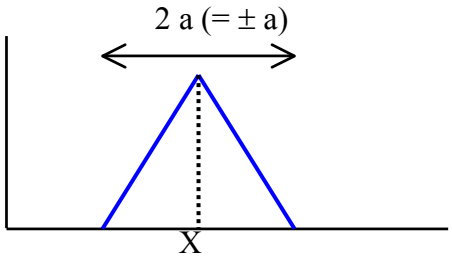
II. **Rozkład prostokątny** jest stosowany w przypadku korzystania z danych zamieszczonych w odpowiednich świadectwach certyfikacji lub w ramach specyfikacji podawanej przez producenta, tam gdzie podawana wartość może przyjmować wartości w zakresie całego podanego przedziału z jednakowym prawdopodobieństwem, na przykład:
- stężenie roztworu wzorcowego jest podane w formie 1000 ± 2 (mg/l),
- czystość wzorca miedzi jest podana w formie 99.99 ± 0.01 (%).



W przypadku, gdy nie znany jest rzeczywisty rozkład, a wartość mieści się w przedziale [- a ….+ a], niepewność standardowa jest oszacowana na podstawie założenia, że w ramach tego przedziału prawdopodobieństwo wystąpienia danej wartości jest stałe.

Niepewność standardową wyznacza się w takim przypadku zgodnie z równaniem [10,11]:

III. **Rozkład trójkątny** jest stosowany w takich przypadkach, gdy analityk posiada nieco więcej informacji o rozkładzie wartości, w porównaniu z sytuacją opisaną dla rozkładu prostokątnego. W przypadku, gdy prawdopodobieństwo tego, iż wartość nominalna jest bliska wartości środkowej jest znacznie większe w porównaniu do wartości brzegowych, zasadne jest stosowanie założenia o występowaniu rozkładu trójkątnego.



Przykład:

- ✓ Producent szkła miarowego podaje objętość kolby miarowej w postaci 100 ± 0.1 (ml) w temperaturze 20 ^{o}C. Wartość nominalna jest najbardziej prawdopodobna.

W takim przypadku, zakładając rozkład symetryczny, niepewność standardową wyznacza się na podstawie poniższego wzoru uwzględniającego podany przedział występowania danej wartości (± a) [10,11].

6. WALIDACJA PROCEDURY POMIAROWEJ

Walidacja stosowanej procedury pomiarowej jest jednym z ważniejszych zadań laboratorium. Przy wyborze odpowiedniej, dla danych oznaczeń, procedury pomiarowej laboratorium powinno uwzględnić przede wszystkim posiadane doświadczenie oraz możliwości aparaturowe. Należy również wziąć pod uwagę czas oraz koszt analiz. Walidacja wybranej procedury pozwala na przedstawienie klientowi odnośnych dowodów dokumentujących parametry analityczne proponowanej procedury.

Zgodnie z wymaganiami normy ISO/IEC 17025 (p. 5.4.5) „walidacja jest potwierdzeniem, przez zbadanie i przedstawienie obiektywnego dowodu, że zostały spełnione szczególne wymagania dotyczące konkretnie zamierzonego zastosowania”. Do najważniejszych elementów walidacji można zaliczyć ocenę parametrów analitycznych procedury pomiarowej oraz określenie cech uzyskanego wyniku. Parametry charakteryzujące daną procedurę pomiarową to: zakres roboczy, liniowości,

czułość, granica wykrywalności. Drugą grupę parametrów stanowią te, które charakteryzują wynik oznaczenia, a mianowicie spójność pomiarowa oraz niepewność wyniku.

Tabela 3. Parametry walidacji

Parametry analityczne procedury pomiarowej (jakościowe)	
- zakres roboczy, - granica wykrywalności / oznaczalności, - czułość metody.	
Właściwości wyniku otrzymanego za pomocą danej procedury pomiarowej.	
- spójność pomiarowa	
- niepewność	Parametry wpływające na niepewność: - odzysk, -odporność, -selektywność, -specyficzność, -powtarzalność, -odtwarzalność.

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę na fakt, iż w różnych dokumentach stosowane są różne pojęcia związane z walidacją. Przykładowo w normie ISO/IEC 17025 stosowane jest pojęcie ‘walidacja metody’; słownik VIM podaje określenie ‘walidacja procedury pomiarowej’; natomiast w dokumentach GLP stosowane jest pojęcie walidacji ‘standardowej procedury operacyjnej’.

Bez względu jednak na stosowaną definicję walidacja obejmuje zawsze następujące elementy:
- określenie wymagań odnośnie planowanych oznaczeń,
- wyznaczenie parametrów analitycznych proponowanej procedury pomiarowej,
- porównanie uzyskanych parametrów z wymaganiami,
- potwierdzenie faktu, że wybrana procedura pomiarowa spełnia określone wcześniej wymagania.

Należy w tym miejscu podkreślić, że celem walidacji nie jest w żadnym przypadku ocena analityka wykonującego oznaczenia lub ocena laboratorium. Walidacja ma na celu przede wszystkim określenie parametrów analitycznych danej procedury pomiarowej. Oznacza to, że walidacja jest użytecznym narzędziem pozwalającym na ocenę jakości wyników, szczególnie w odniesieniu wymiany towarów, ustalania aktów prawnych czy w badaniach naukowych,

Jakie procedury pomiarowe powinny podlegać walidacji?
- Opracowane przez laboratorium na własne potrzeby,
- nie będące procedurami standardowymi,
- procedury standardowe używane poza określonym zakresem,

- procedury standardowe zmodyfikowane dla potrzeb danych oznaczeń.

Przy prowadzeniu walidacji laboratorium może wykorzystywać różne narzędzia proponowane w odnośnych normach lub przez uprawnione instytucje (tabela 4). W przypadku laboratoriów referencyjnych polecane jest stosowanie walidacji typu „*krok-po-kroku*", tak jak to zostało opisane w przewodniku wyznaczania niepewności ISO-GUM (wykorzystanie systematycznej analizy wszystkich elementów wpływających na wynik pomiaru). Jest to uzasadnione tym, iż walidacja oraz wyznaczanie niepewności wyniku powinny być zawsze skorelowane.

Tabela 4. Narzędzia stosowane przy walidacji procedury pomiarowej zgodnie z normą ISO/IEC 17025

I	Wyznaczanie niepewności zgodnie z przewodnikiem ISO-GUM = systematyczna ocena czynników wpływających na wynik pomiaru
II	Stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) przy kalibracji i przy wyznaczaniu niepewności wyniku
III	Udział w badaniach międzylaboratoryjnych
IV	Porównywanie wyników uzyskanych różnymi metodami
V	Ocena zależności wyniku pomiaru od zmiany poszczególnych warunków pomiarowych

Oczywiste jest, że granica pomiędzy optymalizacją a walidacją procedury pomiarowej nie jest granicą ostrą. W każdym jednak przypadku istotne jest prowadzenie optymalizacji/walidacji dla całego zakresu, w którym dana procedura może być stosowana. Można to ująć w formie trzech punktów, nazywanych czasami 'złotymi' zasadami walidacji. Należy prowadzić walidację: a) obejmującą całą procedurę pomiarową (od pobierania odpowiedniej porcji próbki, przez przygotowanie próbki aż do pomiaru właściwego sygnału); b) obejmującą cały zakres zmienności matrycy; c) obejmującej cały zakres możliwych stężeń oznaczanego składnika w próbkach. Zadaniem analityka jest zebranie wszystkich odnośnych danych pomiarowych, na podstawie których możliwe jest wykazanie, że dana procedura pomiarowa może być stosowana do danych celów, czyli spełnia założone wymagania.

Procedura walidacji powinna w związku z tym obejmować jak najszerszy zakres zmiennych parametrów, tak aby spełniać wymagania analityczne. Nie oznacza to jednak, że każdorazowo należy wyznaczać wszystkie możliwe parametry. Należy skupić się na tych, które mają istotne znaczenie w danym rodzaju oznaczeń.

Przykłady:

1. Oznaczanie cholesterolu w surowicy krwi.

Załóżmy, że klient (np. instytucja zajmująca się zdrowiem publicznym) jest zainteresowany informacjami na temat liczby osób, dla których poziom cholesterolu jest bliski wartościom granicznym, powyżej których konieczne są działania medyczne.
Wymagania dotyczące procedury pomiarowej: granica wykrywalności nie jest parametrem istotnym, natomiast istotna jest wartość niepewności wyniku, co oznacza, że w czasie walidacji należy położyć szczególny nacisk na ten parametr.

2. Monitoring prowadzony pod kątem oceny stopnia skażenia środowiska.

Załóżmy, że klient (np. firma zajmująca się fitoremediacją gleby) chce poznać najbardziej skażone miejsca na badanym terenie.
Wymagania dotyczące procedury pomiarowej: granica wykrywalności oraz niepewność uzyskiwanego wyniku nie są parametrami krytycznymi, natomiast istotny jest zakres roboczy (liniowy) danej procedury pomiarowe, co oznacza, że w czasie walidacji należy zwrócić uwagę szczególnie na ten parametr.

3. Kontrola dopingowa w sporcie

Załóżmy, że klient (np. sportowiec chcący upewnić się odnośnie poziomu niedozwolonych substancji we krwi) jest zainteresowany informacją, czy nie wykazuje przekroczeń określonych dopuszczalnych poziomów zawartości danej substancji znajdującej się na liście substancji kontrolowanych.
Wymagania dotyczące procedury pomiarowej: granica wykrywalności oraz niepewność uzyskanego wyniku są parametrami niezmiernie istotnymi. W tym przypadku duży zakres liniowości zależności kalibracyjnej nie jest istotny.

7. STOSOWANIE CERTYFIKOWANYCH MATERIAŁÓW ODNIESIENIA

Certyfikowane materiały odniesienia (CRMs) oraz materiały odniesienia (RMs) są szeroko wykorzystywane w różnego rodzaju pomiarach chemicznych. O ile są stosowane prawidłowo mogą wnieść istotne informacje odnośnie jakości uzyskiwanych wyników. Certyfikowane materiały odniesienia są najczęściej używane przy kalibracji przyrządu pomiarowego lub w czasie walidacji procedury pomiarowej. Jedynie w pierwszym przypadku rolą CRM jest zapewnienie spójności pomiarowej wyniku pomiaru.

Zgodnie z definicją podaną w słowniku terminów metrologicznych VIM:

-materiał odniesienia- "materiał lub substancja, których jedna lub więcej wartości ich właściwości są dostatecznie jednorodne i na tyle dobrze określone, aby mogły być stosowane do wzorcowania przyrządu, do oceny metody pomiarowej lub do przypisania wartości właściwościom materiałów",

-certyfikowany materiał odniesienia- "materiał odniesienia opatrzony certyfikatem, charakteryzujący się wartością lub wartościami danej właściwości, które certyfikowano zgodnie z procedurą zapewniającą odniesienie do dokładnej realizacji jednostki miary, w której wyrażane są wartości danej właściwości; każdej wartości certyfikowanej powinna być przy tym przypisana niepewność odpowiadająca określonemu poziomowi ufności."

W większości przypadków certyfikowane materiały odniesienia są uznawane za jedno z najlepszych źródeł zapewnienia spójności pomiarowej oraz jako ważny element walidacji procedury pomiarowej. Otrzymany wynik oznaczenia łącznie

z przypisaną mu niepewnością jest porównywany z wartością certyfikowaną. Oznacza to również, że od producenta danego materiału powinno się wymagać podawania wyniku z przypisaną mu niepewnością. W tym miejscu warto również wspomnieć o konieczności wyboru takiego materiału odniesienia, który w jest w największym stopniu zbliżony do badanych próbek zarówno pod względem składu matrycy jaki i stężenia analitu.

Poniżej przestawiono rodzaje certyfikowanych materiałów odniesienia, w zależności od ich zastosowania:

- czyste substancje wzorcowe, stosowane przy kalibracji przyrządów pomiarowych (np. roztwór kadmu stosowany do przygotowania serii wzorców w pomiarach absorpcji atomowej),
- czyste substancje wzorcowe, wykorzystywane do odtwarzania składu matrycy (np. wysokiej czystości miedź stosowana do przygotowania serii roztworów wzorcowych cynku w obecności miedzi do pomiarów z wykorzystaniem techniki ICP-OES),
- matrycowe materiały odniesienia (np. cholesterol w surowicy krwi).

Produkcja materiałów odniesienia oraz certyfikowanych materiałów odniesienia nie jest łatwa. Odpowiednie wymagania zostały opisane w międzynarodowej normie ISO 35, gdzie przedstawiony jest proces związany z prawidłowym przygotowaniem materiału, jego homogenizacją oraz procedurami wykazania stabilności, dokładności oznaczania oraz spójności pomiarowej wyniku. Producenci wysokiej jakości materiałów RM oraz CRM powinni podawać wyniki, dla których podane są spójność pomiarowa oraz przypisana im niepewność.

Informacje na temat dostępnych na rynku materiałów odniesienia można uzyskać korzystając z następujących stron internetowych:

IRMM www.irmm.jrc.be
BAM www.bam.de (lub baza COMAR)
NIST www.nist.gov
LGC www.lgc.co.uk
REFMAT www.refmat.org.pl

8. PORÓWNANIA MIĘDZYLABORATORYJNE

Wyniki badań międzylaboratoryjnych są zawsze cennym źródłem informacji dla biorących w nich udział laboratoriów, gdyż pozwalają na uzyskanie jednoznacznej odpowiedzi na temat jakości otrzymywanych wyników. W zależności od uzyskanych wyników, udział w badaniach międzylaboratoryjnych może być argumentem potwierdzającym wysokie kompetencje laboratorium w zakresie danych oznaczeń, lub - o ile jest to konieczne- może być narzędziem ułatwiającym krytyczną analizę ewentualnych problemów. Udział danego laboratorium w badaniach międzylaboratoryjnych jest bądź dobrowolny, bądź jest wymuszony przez określone wymagania (prawne, akredytacyjne). We wszystkich tych przypadkach, gdy wynik nie jest zadowalający, laboratorium powinno zastanowić się nad przyczyną otrzymywania odbiegających od normy wyników. Powodem może być wpływ systematyczny, nie uwzględniony w formie poprawki (na przykład niecałkowity odzysk w czasie ekstrakcji) lub to, iż niepewność wyniku nie została rzetelnie wyznaczona. W związku z tym udział w badaniach międzylaboratoryjnych powinien być traktowany jako świetne i niezbędne narzędzie powalające na identyfikację istniejących zagrożeń potencjalnie wpływających na wynik prowadzonych oznaczeń. Krytyczna ocena

wyników badań międzylaboratoryjnych umożliwia podjęcie odpowiednich decyzji odnośnie koniecznych działań korygujących.

W badaniach międzylaboratoryjnych organizatorzy podają wartość odniesienia uzyskaną na podstawie pomiarów referencyjnych, na podstawie wartości średniej z wyników uzyskanych przez wybraną grupę renomowanych laboratoriów, bądź na podstawie wartości średniej z wyników wszystkich uczestników badań. W opublikowanej pracy przedstawiona została krytyczna ocena różnych sposobów wyznaczania wartości odniesienia [13].

W fachowo prowadzonych badaniach międzylaboratoryjnych oczekuje się, że organizatorzy przedstawią raport końcowy zawierający dyskusję otrzymanych wyników dla wszystkich laboratoriów z uwzględnieniem otrzymanych wyników z przypisaną im niepewnością. Oczekuje się, że organizatorzy podadzą wartość odniesienia w miarę możliwości z jak najmniejszą wartością niepewności, natomiast uczestnicy badań mogą podawać znacznie większą niepewność, w zależności od postawionych wymagań (wymagania klienta, koszty). Oczekuje się, że laboratoria powinny podawać wraz z wynikiem również niepewność wyznaczoną zgodnie z przewodnikiem ISO-GUM.

9. PODSUMOWANIE

Wyniki pomiarów chemicznych przekraczają granice państw, poszczególnych branż czy dyscyplin, w związku z tym powinny być porównywalne w rozumieniu odniesienia do spójnej jednostki miar i w odniesieniu do ich jakości – w rozumieniu przypisanej im niepewności. Zgodnie z wymaganiami normy ISO/IEC 17025 nie wystarczy zapewnić odpowiedniego systemu zarządzania laboratorium, ale należy również uwzględnić aspekty metrologiczne, czyli spójność pomiarową, niepewność wyników oraz walidację stosowanych procedur pomiarowych. Z tego względu chemicy powinni coraz więcej uwagi przykładać do poznania zasad metrologii, ze szczególnym uwzględnieniem specyfiki metrologii pomiarów chemicznych.

LITERATURA

[1.] Dube G., *Accred Qual Assur*, **6**, 3 (2001)

[2.] De Bievre P., *Fresenius J Anal Chem*, **366**, 1 (2000)

[3.] King B., *Accred Qual Assur*, **6**, 236 (2001)

[4.] De Bievre P., Taylor P.D.P, *Fresenius J Anal Chem*, **368**, 567 (2000)

[5.] Bulska E., Taylor P., *Anal Bioanal Chem*., w druku (2003)

[6.] ISO/IEC 17025 (1999) *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, ISO, Geneva

[7.] Majcen N., Bulska E., Leito I., Vassileva E., Papadakis I., Taylor P., *Accred Qual Assur*, **7**, 419 (2002)

[8.] Taylor P., Bulska E., Vassileva E., Majcen N., Suchanek M., *Accred Qual Assur*, **8**, 369 (2003)

[9.] Bulska E., Lipinski J., Papadakis I., De Bievre P., Taylor P., *Metrology in Chemistry: Status report of Poland*, EUR 19915 EN (2001)

[10.] ISO (1995) *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISO, Geneva

[11.] *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements*, EURACHEM (1995)

[12.] *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology*, ISO (1993), Geneva

[13.] Van der Veen A.M.H., Horvat M., Milacic R., Bucar T., Repinc U., Scancar J., Jacimovic R., *Accred Qual Assur,* **6**, 264 (2001)