



METROLOGIA I CHEMOMETRIA W ANALITYCE ŚRODOWISKA

Janusz Kupis
Monika Skowron-Jaskólska
Dominik Szczukocki
Barbara Krawczyk



WYDAWNICTWO
UNIWERSYTETU
ŁÓDZKIEGO

<http://dx.doi.org/10.18778/8088-176-1.02>

METROLOGIA I WALIDACJA

Monika Skowron-Jaskólska

Pomiary towarzyszą nam we wszystkich dziedzinach życia codziennego. Mierzymy chociażby czas, masę czy odległość. Parametry, które mierzymy nazywane są wielkościami mierzonymi. Wielkości mierzone dzielimy na podstawowe i pochodne. **Wielkości podstawowe** w przyjętym układzie wielkości są to wielkości niezależne od siebie. **Wielkości pochodne** natomiast tworzy się jako funkcje wielkości podstawowych. Każdej wielkości mierzonej podczas pomiaru przypisuje się wartość liczbową i jednostkę miary, które jednoznacznie określają ją ilościowo i umożliwiają porównanie tych samych wielkości między sobą.

Niezależnie od rodzaju prowadzonych pomiarów niezwykle istotne jest zapewnienie jakości otrzymywanych wyników czyli ich rzetelności i miarodajności. Robiąc zakupy chcemy mieć przecież pewność, że kupowane artykuły zostały prawidłowo zważone, a odbierając wyniki badań lekarskich chcemy mieć pewność, że oznaczenia zostały wykonane poprawnie. Teoretycznymi podstawami pomiarów zajmuje się **metrologia**, a ich praktycznym aspektem miernictwo.

W każdym kraju istnieje określona infrastruktura metrologiczna, której zadaniem jest zapewnienie prawidłowości prowadzenia pomiarów i weryfikacja przestrzegania ustalonych zaleceń. W Polsce nadrzędną jednostką zajmującą się pomiarami jest Główny Urząd Miar, któremu podlegają jednostki terenowe takie jak np. Okręgowy Urząd Miar w Łodzi. Na szczeblu międzynarodowym taką rolę pełni Międzynarodowe Biuro Miar i Wąg (BIPM – *Bureau International des Poids et Mesures*) z siedzibą w Sèvres, które jest jednostką nadrzędną w stosunku do odpowiednich instytucji krajowych. Działalność BIPM nadzoruje Międzynarodowy Komitet Miar i Wąg (CIPM – *Comité International des Poids et Mesures*). Jednym z głównych zadań BIPM jest koordynacja, realizacja i poprawa światowego systemu miernictwa, w celu zapewnienia dokładności i porównywalności wyników pomiarów. Cel ten jest osiągany przez rozwój infrastruktury technicznej (prace nad udoskonalaniem definicji jednostek miar) i organizacyjnej Międzynarodowego Układu Jednostek Miar (SI – *International System of Units*) [1] jako podstawy zapewnienia światowej spójności wyników pomiarów. System ten tworzy siedem jednostek podstawowych, które odpowiadają wielkościom podstawowym (Tab. 1) oraz ich jednostki pochodne (Tab. 2).

Tab. 1. Podstawowe wielkości i ich jednostki w układzie SI

Wielkość mierzona	Jednostka miary	Symbol jednostki miary
długość	metr	m
masa	kilogram	kg
czas	sekunda	s
natężenie prądu elektrycznego	amper	A
temperatura	kelwin	K
światłość	kandela	cd
liczność materii	mol	mol

Źródło: opr. własne

Każda jednostka podstawowa układu SI jest dokładnie zdefiniowana i posiada swój wzorzec. Międzynarodowe wzorce jednostek miar zapewnia Międzynarodowe Biuro Miar i Wag. Jest ono również odpowiedzialne za przygotowanie wzorców państwowych oraz przeprowadza ich porównania z wzorcami międzynarodowymi.

Tab. 2. Przykładowe wielkości pochodne i ich jednostki w układzie SI

Wielkość mierzona	Jednostka miary	Symbol jednostki miary	Odniesienie do jednostek SI
pole powierzchni	metr kwadratowy	m^2	$m \cdot m$
objętość	metr sześcienny	m^3	$m \cdot m \cdot m$
prędkość	metr na sekundę	m/s	$m \cdot s^{-1}$
siła	niuton	N	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
ciśnienie	paskal	Pa	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
ładunek elektryczny	kulomb	C	$s \cdot A$
energia, praca, ciepło	dżul	J	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$

Źródło: opr. własne

Używanie jednostek z układu SI jest praktyczne i zalecane zwłaszcza w przypadku regulacji i dokumentów prawnych, publikacji naukowych, technicznych itp. W życiu codziennym czy też w niektórych dziedzinach nauki powszechnie stosowane są również jednostki spoza tego układu, których pochodzenie jest historyczne, kulturowe czy też praktyczne (Tab. 3). Jednostki te są zaakceptowane przez CIPM do użycia wraz z jednostkami SI.

Tab. 3. Przykładowe dopuszczone do użytku wielkości spoza układu SI

Wielkość mierzona	Jednostka miary	Symbol jednostki miary	Odniesienie do jednostek SI
czas	minuta	min	60 s
	godzina	h	3600 s
masa	tona	t	10^3 kg
długość	angstrom	Å	10^{-10} m
dystans	mila morska	M	1852 m
powierzchnia	hektar	ha	10^4 m ²
objętość	litr	l, L	10^{-3} m ³

Źródło: opr. własne

Układ SI został stworzony w oparciu o metryczny system miar. System metryczny opiera się na wzorcu metra oraz kilograma i przyjmuje zasadę tworzenia jednostek wielokrotnych poprzez mnożenie jednostki przez dodatnią lub ujemną potęgę dziesięciu. Uzyskuje się w ten sposób wielokrotności i podwielokrotności jednostek, które nazywa się dodając, jako przedrostek do nazwy oraz symbolu jednostki układu SI, odpowiednio nazwę oraz symbol właściwego przedrostka (Tab. 4).

Istniejąca międzynarodowa struktura metrologiczna zapewnia wymaganą spójność pomiarową, dokładność i wiarygodność wyników pomiarów we wszystkich dziedzinach życia oraz koordynuje działania w zakresie metrologii. Przestrzeganie ustalonych przez instytucje metrologiczne norm i zasad jest obowiązkiem wszystkich podmiotów np. laboratoriów analitycznych, dla których prowadzenie pomiarów jest podstawą działalności.

Tab. 4. Przedrostki stosowane do tworzenia jednostek wielokrotnych i podwielokrotnych

Nazwa przedrostka	Symbol przedrostka	Mnożnik	Nazwa przedrostka	Symbol przedrostka	Mnożnik
deka	da	10^1	decy	d	10^{-1}
hekto	h	10^2	centy	c	10^{-2}
kilo	k	10^3	mili	m	10^{-3}
mega	M	10^6	mikro	μ	10^{-6}
giga	G	10^9	nano	n	10^{-9}
tera	T	10^{12}	piko	p	10^{-12}
peta	P	10^{15}	femto	f	10^{-15}
eksa	E	10^{18}	atto	a	10^{-18}
zetta	Z	10^{21}	zepto	z	10^{-21}
jotta	Y	10^{24}	jokto	y	10^{-24}

Źródło: opr. własne

1 SPÓJNOŚĆ POMIAROWA

Każdy prowadzony pomiar ma charakter porównawczy. Oznacza to, że dokonujemy porównania nieznannej wielkości mierzonej z pewną wielkością znaną, czyli wzorcem.

Zgodnie z zasadami prowadzenia pomiarów wykorzystywany wzorec powinien umożliwić wykazanie tzw. **spójności pomiarowej** wyniku ze wzorcem o możliwie najwyższej do zagwarantowania w warunkach pomiaru jakości metrologicznej.

Zgodnie z Międzynarodowym Słownikiem Podstawowych i Ogólnych Terminów Metrologii [2]: „**spójność pomiarowa** 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 miary, za pośrednictwem nieprzerwanego łańcucha porównań, z których wszystkie mają określone niepewności”.

W 1999 roku na Generalnej Konferencji Miar podpisano porozumienie o wzajemnym uznawaniu państwowych wzorców jednostek miar oraz świadectw wzorcowania i świadectw pomiarów wydawanych przez krajowe instytucje metrologiczne (MRA – *Mutual Recognition Arrangement*). Dzięki temu porozumieniu wzorce jednostek miar, przechowywane w narodowych instytucjach metrologicznych są uznawane w danym kraju za gwarantujące zachowanie spójności pomiarowej dla jednostek układu SI.

Spójność pomiarową w pomiarach fizycznych np. pomiar masy zapewniamy wykorzystując wzorce opatrzone odpowiednim świadectwem wzorcowania względem wzorców wyższego rzędu np. znajdujących się w narodowych instytucjach metrologicznych. Ponieważ wzorce w tych instytucjach są wzorcowane względem tych znajdujących się w BIPM i dzięki porozumieniu MRA realizujemy w ten sposób nieprzerwany łańcuch powiązań, który pozwala na porównywanie wyników uzyskanych w różnych laboratoriach, nie tylko krajowych, ale również znajdujących się w różnych krajach.

Z zasady, jeżeli wyniki pomiarów wyrażone są w jednostkach układu SI możemy założyć spójność pomiarową z metrologicznie najwyższym wzorcem tej jednostki w układzie SI.

W przypadku pomiarów chemicznych ich wynik zależy od przyrządu pomiarowego, rodzaju próbki, a także procedur stosowanych we wszystkich

etapach metody analitycznej. Zapewnienie spójności pomiarowej dotyczy zatem:

- operacji fizycznych np. ważenia – spójność zapewnia wzorzec masy
- wzorcowania sprzętu laboratoryjnego np. kolb, pipet – spójność zapewnia wzorzec masy
- kalibrowania aparatury pomiarowej – spójność zapewniają wzorce substancji i certyfikowane materiały odniesienia
- przeprowadzenia procedur wymaganych dla metody analitycznej – spójność zapewniają wzorce substancji i certyfikowane materiały odniesienia.

Szczegółowe wymagania odnośnie spójności pomiarowej dla pomiarów chemicznych zostały zamieszczone w normie ISO/IEC 17025:2001.

Zapewnienie spójności na każdym etapie procedury analitycznej jest zadaniem trudniejszym do realizacji niż w przypadku pomiarów fizycznych. Zarówno etap wzorcowania/kalibracji jak i pomiary powinny być prowadzone tak, aby można było wykazać spójność z jednostkami układu SI. W celu zapewnienia spójności powinno się przestrzegać ustalonego schematu postępowania dla wszystkich etapów procedury analitycznej oraz stosować w pomiarach odpowiednie materiały odniesienia np. certyfikowane materiały odniesienia. Zdarza się, że nie ma możliwości odniesienia wyniku do jednostek układu SI. Zgodnie z zapisami normy ISO/IEC 17025 w przypadkach, gdy nie jest możliwe przeprowadzenie wzorcowania/pomiarów w jednostkach układu SI, spójność pomiarową można ustalić poprzez:

- wykorzystanie certyfikowanych materiałów odniesienia dostarczonych przez wiarygodnego dostawcę; certyfikowane materiały odniesienia posiadają odpowiednie świadectwo potwierdzające wyznaczoną wartość danej wielkości (wraz z podaną niepewnością), która powinna być spójna z jednostką układu SI np. kilogramem czy molem. Dzięki temu pełnią one podobną funkcję jak i wzorce jednostek układu SI stosowane w pomiarach fizycznych
- przeprowadzenie pomiarów za pomocą metod lub wzorców, które są ustalone i zaakceptowane przez laboratorium i odbiorcę wyników.

Przewodnik EURACHEM [3] podaje następujące niezbędne działania jakie należy podjąć aby wykazać spójność pomiarową:

1. Określenie wielkości mierzonej, zakresu prowadzonych pomiarów i wymaganej niepewności.
2. Wybór odpowiedniej metody wyznaczenia wartości oznaczanej wielkości, to jest określenie procedury pomiarowej wraz ze sposobem przeprowadzenia obliczeń (równanie matematyczne) oraz warunków prowadzenia pomiarów.
3. Wykazanie poprzez przeprowadzenie walidacji, że podczas ustalania warunków pomiarów i w obliczeniach uwzględniono wszystkie czynniki mogące mieć wpływ na uzyskane wyniki.
4. Określenie relatywnej ważności każdego czynnika mającego wpływ na wynik.
5. Wybór i zastosowanie właściwych materiałów odniesienia.
6. Obliczenie niepewności wyniku.

Spójność pomiarowa zapewnia miarodajność wyników pomiarów prowadzonych w laboratorium, dlatego też jest niezbędnym elementem chemii analitycznej. Należy zatem prowadzić pomiary tak, aby była ona zapewniona i możliwa do udokumentowania na każdym etapie realizowania metody analitycznej.

2 MATERIAŁY ODNIESIENIA

Celem każdej analizy jest uzyskanie miarodajnych wyników. W celu zapewnienia możliwie jak najwyższej jakości wyników stosuje się odpowiednie materiały odniesienia. **Materiał odniesienia** (RM – *reference material*) to materiał lub substancja, dla których wartości jednej lub kilku wielkości uznano za wystarczająco jednorodne i na tyle dobrze określone, że mogą być wykorzystywane do kalibracji przyrządów pomiarowych, walidacji metody pomiarowej lub wyznaczania wartości wybranych właściwości np. stężenia analitu w badanej próbce.

Najprostszą klasyfikacją materiałów odniesienia jest ich podział na:

- **materiały certyfikowane** (CRM – *certified reference material*) – materiały opatrzone odpowiednim certyfikatem potwierdzającym wartość danej właściwości z przypisaną jej niepewnością (dla określonego prawdopodobieństwa), która została wyznaczona z wykorzystaniem metody uznanej metrologicznie zapewniającej wykazanie spójności pomiarowej
- materiały niecertyfikowane.

Materiały odniesienia można również podzielić biorąc pod uwagę ich pozycję w hierarchii metrologicznej. Najwyższą jakość metrologiczną mają tzw. **pierwotne materiały odniesienia**. Materiały te charakteryzują się tym, że wartości danej wielkości zostały wyznaczone z wykorzystaniem metod absolutnych, są spójne z jednostkami układu SI i zostały poddane kontroli w badaniach międzylaboratoryjnych. Wytwarzane są przez narodowe instytuty metrologiczne. Niżej w hierarchii stoją **certyfikowane materiały odniesienia**. Materiały te są wytwarzane przez akredytowane laboratoria wzorcujące lub producentów posiadających odpowiednie uprawnienia. Wartość danej wielkości jest wyznaczana z wykorzystaniem pierwotnych materiałów odniesienia i potwierdzana za pomocą metody odniesienia. Poza wymienionymi materiałami odniesienia powszechnie stosuje się będące niżej w hierarchii **laboratoryjne materiały odniesienia** i **materiały do kontroli jakości**. Materiały te są również produkowane przez akredytowanych producentów.

Należy zdawać sobie sprawę, że fakt iż dany materiał odniesienia stoi niżej w hierarchii metrologicznej nie oznacza że jest on mniej wartościowy.

Poszczególne rodzaje materiałów odniesienia różnią się głównie dokładnością, precyzją i niepewnością wyznaczenia wartości danej wielkości. Wartości tych parametrów na ogół rosną wraz obniżeniem jakości metrologicznej materiału odniesienia. Produkcja materiałów pierwotnych i certyfikowanych jest kosztowna, dlatego ich wykorzystanie jest z reguły ograniczone do takich zastosowań jak np. walidacja metody analitycznej czy ocena dokładności pomiarów. W standardowych pomiarach laboratoryjnych najczęściej stosuje się tańsze laboratoryjne materiały odniesienia.

Materiały odniesienia mogą być **bezmatrycowe** będące czystymi substancjami i roztworami wzorcowymi oraz **matrycowe** będące mieszaninami różnych substancji. Materiały matrycowe stosuje się w pomiarach gdzie konieczne jest podobieństwo składu materiału odniesienia do składu próbek. Oczywiście jest, że nie zawsze możliwe jest przygotowanie materiału odniesienia identycznego z próbką. Próbki tego samego rodzaju, w zależności np. od pochodzenia mogą się bowiem w pewnym stopniu od siebie różnić pod względem składu czy poziomu zawartości składników. Przykładem mogą być próbki wody z różnych jezior czy próbki marchwi hodowanej przez różnych rolników. W obu przypadkach główne składniki próbek będą w pewnym stopniu niezmiennie, ale próbki mogą zawierać składniki wynikające np. z położenia jeziora, żyjących w nim organizmów, rodzaju gleby, w której hodowano marchew itp.

W przypadku materiałów odniesienia niezmiennie ważne jest aby były one przechowywane i stosowane zgodnie z zaleceniami producenta. Tylko wtedy można bowiem zagwarantować niezmienność ich składu i podanej wartości interesującej nas wielkości.

3 KALIBRACJA

W pomiarach analitycznych, gdy korzystamy z metod absolutnych, wynik obliczamy na podstawie bezpośredniego pomiaru konkretnej wielkości np. masy wytrąconego w reakcji osadu czy objętości zużytego titranta, w oparciu o znaną stechiometrię przebiegającej całkowicie reakcji chemicznej.

Większość metod analitycznych wykorzystywanych obecnie w laboratoriach ma charakter porównawczy. Oznacza to, że w celu otrzymania wyniku należy ustalić zależność kalibracyjną, czyli zależność wielkości mierzonego sygnału analitycznego od ilości/stężenia analitu. Kalibracja jest jednym z najważniejszych etapów metody analitycznej mających wpływ na poprawność otrzymanych wyników, dlatego też wybór procedury, dzięki której zostanie ustalona interesująca nas zależność jest niezwykle ważna. To jaką procedurę, czyli tzw. metodę kalibracyjną zastosujemy zależy od kilku czynników, takich jak:

- rodzaj badanej próbki (skład matrycy)
- ilość próbek, które mają być oznaczane
- wymagana dokładność pomiarów
- możliwość przygotowania wzorców analitu w odpowiednio szerokim zakresie stężeń
- aparatura pomiarowa.

Do najczęściej stosowanych metod kalibracji należą te przedstawione na rysunku 1.



Rys. 1. Najczęściej stosowane metody kalibracyjne

Źródło: opr. własne

Metoda porównania ze wzorcem jest najprostszą i najszybszą metodą kalibracyjną. Jest ona jednocześnie najmniej dokładna. Przeprowadza się dwa pomiary sygnału analitycznego:

1. S_w dla roztworu o znanej zawartości/stężeniu wzorca x_w , możliwie zbliżonej do oczekiwanej zawartości/stężenia w próbce.
2. S_p dla próbki o nieznannej zawartości/stężeniu analitu x_p .
Zawartość/stężenie analitu w próbce oblicza się ze wzoru:

$$x_p = x_w \cdot \frac{S_p}{S_x} \quad (3.1)$$

Metoda roztworów ograniczających daje większą dokładność niż metoda porównania ze wzorcem. Przeprowadza się trzy pomiary sygnału analitycznego:

1. S_{wm} dla roztworu o znanej zawartości/stężeniu wzorca x_{wm} , mniejszej od oczekiwanej zawartości analitu w próbce.
2. S_{ww} dla roztworu o znanej zawartości/stężeniu wzorca x_{ww} , większej od oczekiwanej zawartości analitu w próbce.
3. S_p dla próbki o nieznannej zawartości/stężeniu analitu x_p .
Zawartość/stężenie analitu w próbce oblicza się ze wzoru:

$$x_p = x_{wm} + \frac{x_{ww} - x_{wm}}{S_{ww} - S_{wm}} (S_x - S_{wm}) \quad (3.2)$$

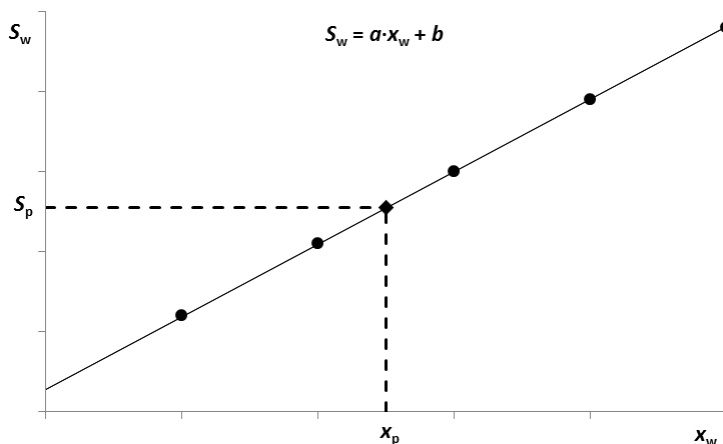
Metoda krzywej wzorcowej jest najczęściej stosowaną metodą kalibracji. Przeprowadza się dwie serie pomiarów sygnału analitycznego:

1. $S_{w1} - S_{wn}$ dla roztworów wzorcowych zawierających znane ilości/stężenia wzorca analitu $x_{w1} - x_{wn}$:
 - przygotowuje się 3–10 roztworów wzorcowych (zwykle 5) które obejmują (80–120)% spodziewanej zawartości/stężenia analitu w próbce badanej
 - zawartość/stężenie wzorca w roztworach jest równomiernie rozłożona w całym zakresie
 - skład roztworów wzorcowych powinien być jak najbardziej zbliżony do składu próbki
 - przeprowadza się 3–6 powtórzeń pomiaru dla każdego roztworu.

2. S_p dla próbki badanej o nieznannej zawartości analitu x_p :

- przeprowadza się 3–6 powtórzeń pomiaru.

Na podstawie wartości sygnałów analitycznych uzyskanych dla rozтворów wzorcowych, wykreśla się krzywą kalibracyjną o zależności $S_w = f(x_w)$ (Rys. 2). Przez punkty pomiarowe, korzystając z metody najmniejszych kwadratów przeprowadza się prostą regresji liniowej i wyznacza się jej równanie.



Rys. 2. Krzywa kalibracyjna o zależności $S_w = f(x_w)$

Źródło: opr. własne

Zawartość/stężenie analitu w próbce można wyznaczyć graficznie metodą interpolacji. Najczęściej jednak oblicza się ją na podstawie równania prostej ze wzoru:

$$x_p = \frac{S_p - b}{a} \quad (3.3)$$

gdzie:

a – współczynnik nachylenia prostej,

b – wyraz wolny (punkt przecięcia się prostej regresji z osią rzędnych).

W przypadku, gdy z uwagi na np. skomplikowaną macierz próbki nie jest możliwe skorzystanie z metody krzywej wzorcowej w celu wyznaczenia zawartości/stężenia analitu stosuje się **metodę dodatku wzorca**. Metoda ta

może być realizowana w wariancie **pojedynczego dodatku wzorca**. Przeprowadza się wtedy pomiary sygnału analitycznego:

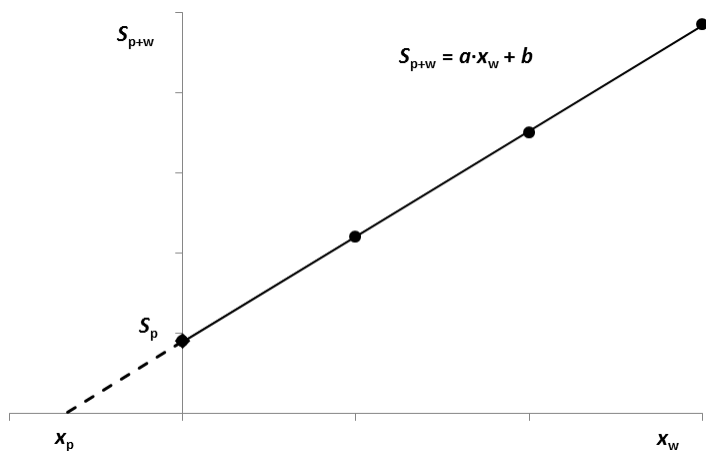
1. S_p dla próbki zawierającej jedynie analit x_p .
2. S_w dla próbki z dodatkiem znanej ilości wzorca x_w .
3. Zawartość/stężenie analitu w próbce oblicza się ze wzoru:

$$\frac{S_p}{S_{p+w}} = \frac{x_p}{x_w} \Rightarrow x_p = \frac{S_p \cdot x_w}{S_w} \quad (3.4)$$

Najczęściej metoda ta jest realizowana w wariancie **wielokrotnego dodatku wzorca** (zwiększenie dokładności). Przeprowadza się dwie serie pomiarów sygnału analitycznego:

1. S_p dla próbki zawierającej jedynie analit x_p .
2. S_{p+w_1} – S_{p+w_n} dla próbek zawierających stałą ilość analitu i kolejne dodatki wzorca x_{w1} – x_{wn} , którego ilość wzrasta o stałą wartość.

Na podstawie wartości sygnałów analitycznych uzyskanych dla rozтворów samego analitu i dla analitu z dodatkami wzorca wykreśla się krzywą kalibracyjną o zależności $S_{p+w} = f(x_w)$ (Rys. 3). Przez punkty pomiarowe przeprowadza się prostą regresji liniowej i wyznacza się jej równanie.



Rys. 3. Krzywa kalibracyjna o zależności $S_{p+w} = f(x_w)$ wykorzystywana w metodzie dodatku wzorca

Źródło: opr. własne

Zawartość/stężenie analitu w próbce można wyznaczyć tak jak przedstawiono na powyższym rysunku metodą ekstrapolacji otrzymanej prostej do przecięcia z osią odciętych. Wartość tę można również obliczyć, korzystając z równania prostej dla wartości sygnału $S_{p+w} = 0$:

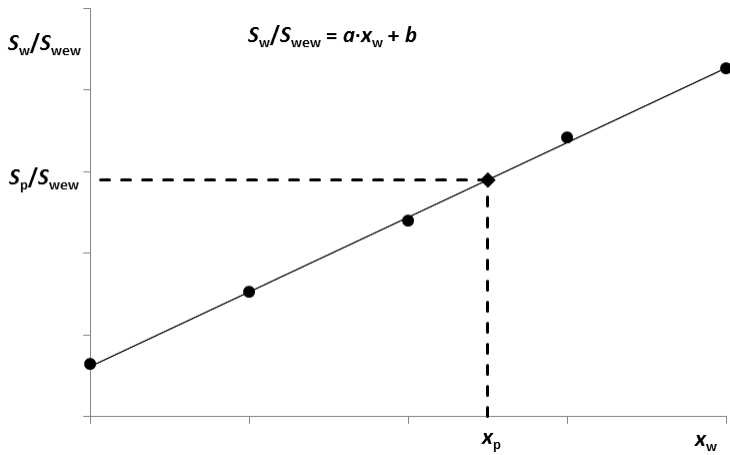
$$x_p = \frac{S_{p+w}-b}{a} = \frac{0-b}{a} \quad (3.5)$$

Podstawowym warunkiem stosowania metody dodatku wzorca jest to, aby dodatek wzorca nie zmieniał znacząco wyjściowego stężenia oznaczanej substancji w próbce. Oznacza to, że końcowa objętość roztworu po dodaniu wzorca powinna być praktycznie stała ($V \approx \text{const}$). W praktyce warunek ten spełnia się dwójako. Do roztworu zawierającego analit dodaje się jedno lub kilkakrotnie niewielkie (możliwe do zaniedbania) objętości roztworu wzorcowego. Można również przygotować serię roztworów o stałej objętości końcowej zawierających stałą ilość analitu oraz wzrastające o stałą wartość ilości wzorca.

Jeżeli zmienność matrycy próbki lub warunki pomiarowe mają znaczny wpływ na sygnał analityczny można zastosować **metodę wzorca wewnętrznego**. Wzorzec wewnętrzny jest to substancja odniesienia o właściwościach chemicznych i fizycznych podobnych do właściwości analitu. Wzorzec wewnętrzny nie powinien oddziaływać z analitem, a uzyskany dla niego sygnał analityczny powinien być dobrze oddzielony od sygnału analitu. Metoda dodatku wzorca wewnętrznego jest realizowana podobnie jak metoda prostej wzorcowej, z tym, że do roztworu zawierającego analitu i roztworów wzorcowych dodaje się dodatkowo określoną ilość wzorca wewnętrznego. Mierzy się sygnały analityczne:

1. S_p dla nieznannej zawartości/stężenia analitu x_p i S_{wew} dla znanej ilości wzorca wewnętrznego x_{wew} w próbce badanej.
2. $S_{w1}-S_{wn}$ dla znanej ilości/stężenia wzorca $x_{w1}-x_{wn}$ i S_{wew} dla wzorca wewnętrznego w kolejnych roztworach wzorcowych.

Korzystając z danych pomiarowych uzyskanych dla roztworów wzorcowych sporządza się krzywą wzorcową o zależności $\frac{S_w}{S_{wew}} = f(x_w)$ (Rys. 4).



Rys. 4. Krzywa kalibracyjna o zależności $\frac{S_w}{S_{wew}} = f(x_w)$ wykorzystywana w metodzie wzorca wewnętrznego

Źródło: opr. własne

Przez punkty pomiarowe przeprowadza się prostą regresji i wyznacza się jej równanie. Analogicznie jak w przypadku metody krzywej wzorcowej zawartość/stężenie analitu w próbce wyznacza się graficznie metodą interpolacji lub na podstawie równania prostej:

$$x_p = \frac{\frac{S_p}{S_{wew}} - b}{a} \quad (3.6)$$

4 WALIDACJA

Prowadzenie analiz wymaga stosowania metod analitycznych, o których wiemy, że są odpowiednie do danego zadania, a otrzymane za ich pomocą wyniki są wiarygodne i spełniają ustalone wcześniej kryteria takie jak np. zadana precyzja czy odzysk. Przed przystąpieniem do pomiarów w laboratorium należy więc mieć pewność, że wymagania te są spełnione. Proces sprawdzający spełnienie wymagań stawianych danej metodzie analitycznej nazywa się walidacją. Ponieważ każda metoda analityczna składa się z kilku etapów, każdy z nich musi być poddany walidacji. Walidacja dotyczy również stosowanej aparatury pomiarowej, oprogramowania nią sterującego czy procedury opracowywania danych pomiarowych. Walidację należy przeprowadzić, gdy:

- opracowuje się nową metodę analityczną
- wprowadza się zmiany w metodzie już opracowanej
- opracowana metoda będzie po raz pierwszy stosowana w danym laboratorium
- zmianie ulegają parametry stosowania metody takie jak np. rodzaj badanych próbek, aparatura pomiarowa, personel
- gdy wymagane np. utrzymaniem akredytacji badania porównawcze wykazały nieprawidłowości w otrzymywanych wynikach.

Przed przystąpieniem do walidacji należy określić parametry, które pozwolą na ocenę czy wymagania stawiane walidowanej procedurze analitycznej zostały spełnione. Należy również określić, jakie graniczne wartości mogą one przyjąć, aby można było uznać, że procedura może być wykorzystywana do celu, w jakim ją opracowano i uzyskane wyniki są miarodajne i wiarygodne.

Do parametrów walidacji należą:

- precyzja, powtarzalność i odtwarzalność
- dokładność
- zakres liniowości (liniowość)
- granica wykrywalności i granica oznaczalności
- selektywność
- czułość metody.

Precyzja określa rozrzut uzyskanych wyników oznaczeń wokół obliczonej na ich podstawie wartości średniej. Precyzję ocenia się na podstawie wartości odchylenia standardowego s obliczonego dla wyników otrzymanych dla serii próbek o danym stężeniu.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{sr}})^2} \quad (4.1)$$

gdzie:

x_i – wynik pomiaru,

x_{sr} – wartość średnia wyników,

n – liczba wyników w serii.

Precyzję można ocenić również na podstawie wartości względnego odchylenia standardowego RSD (*relative standard deviation*) lub współczynnika zmienności CV (*coefficient of variation*).

$$CV = RSD \cdot 100\% = \frac{s}{x_{\text{sr}}} \cdot 100\% \quad (4.2)$$

Powtarzalność jest to precyzja oznaczeń przeprowadzonych w krótkim odstępie czasu:

- według tej samej procedury pomiarowej
- z wykorzystaniem tego samego przyrządu pomiarowego
- przez tę samą osobę
- w tym samym laboratorium.

Precyzja pośrednia (odtworzalność wewnątrzlaboratoryjna) jest to precyzja oznaczeń określana przez rozrzut wyników uzyskanych tą samą metodą w jednym laboratorium, lecz w dłuższych odstępach czasu lub przez różne osoby czy z wykorzystaniem innej aparatury.

Odtwarzalność (odtworzalność międzylaboratoryjna) jest to precyzja oznaczeń określana przez rozrzut wyników uzyskanych tą samą metodą przez różne laboratoria.

Dokładność metody oznacza zgodność pojedynczego wyniku pomiaru z oczekiwaną wartością odniesienia (wartością uznaną za praw-

dziwą). Dokładność jest połączeniem **poprawności** definiowanej jako zgodność wartości średniej wyników dla serii pomiarowej z wartością oczekiwaną i precyzji. Miarami poprawności są:

- błąd systematyczny bezwzględny

$$\Delta x = |x_{\bar{s}r} - x_o| \quad (4.3)$$

gdzie:

$x_{\bar{s}r}$ – średnia obliczona z wyników pomiarów,

x_o – wartość oczekiwana.

- błąd systematyczny względny

$$\Delta x_{wz} = \frac{\Delta x}{x_o} \quad (4.4)$$

- odzysk

$$R = \frac{x_{\bar{s}r}}{x_o} \quad (4.5)$$

Zakres liniowości (liniowość) określa przedział zawartości/stężeń analitu, w którym wartość mierzonego sygnału zależy proporcjonalnie od tej zawartości/stężenia. W praktyce liniowość wyznacza się na podstawie współczynnika regresji r krzywej kalibracyjnej o równaniu:

$$y = ax \pm b \quad (4.6)$$

gdzie:

y – sygnał analityczny,

x – zawartość/stężenie analitu,

a – współczynnik nachylenia prostej,

b – wyraz wolny.

Za liniową uznajemy zależność sygnału od zawartości analitu, dla której wartość współczynnika regresji wynosi co najmniej 0.999.

Selektywność pozwala określić, jaka jest możliwość oznaczenia analitu z określoną dokładnością i precyzją w obecności innych składników

próbki (matrycy). W celu określenia selektywności metody należy przeprowadzić porównanie wyników otrzymanych dla roztworów czystej substancji z wynikami otrzymanymi w obecności poszczególnych składników matrycy.

Czułość określa jaka jest zmiana mierzonego sygnału analitycznego wywołana określoną zmianą stężenia analitu. Parametr ten może być wyrażony jako współczynnik nachylenia krzywej kalibracyjnej a lub jako tangens kąta nachylenia α tej krzywej:

$$tg\alpha = \frac{\Delta y}{\Delta x} \quad (4.7)$$

Granica wykrywalności (LOD – *limit of detection*) jest to najmniejsza ilość/stężenie analitu jaką można wykryć z określonym prawdopodobieństwem w danych warunkach prowadzenia pomiaru. Inaczej jest to wartość sygnału zmierzonego dla analitu S (*signal*), którą z określonym prawdopodobieństwem można odróżnić od sygnału otrzymanego dla roztworu go nie zawierającego (ślepa próba), czyli tzw. szumów N (*noise*). Wartość granicy wykrywalności najczęściej oblicza się na podstawie:

- stosunku sygnału do szumu (*signal to noise ratio*)

$$LOD = 3 \cdot \frac{S}{N} \quad (4.8)$$

- parametrów regresji krzywej kalibracyjnej

$$LOD = \frac{3 \cdot s_b}{a} \quad (4.9)$$

gdzie:

s_b – odchylenie standardowe wyrazu wolnego.

Granica oznaczalności (LOQ – *limit of quantification*) jest to najmniejsza ilość analitu jaką można oznaczyć z określoną dokładnością i precyzją w danych warunkach prowadzenia pomiaru. Wartość granicy oznaczalności najczęściej oblicza się na podstawie:

- wartości granicy wykrywalności

$$LOQ = 3 \cdot LOD \quad (4.10)$$

- parametrów regresji krzywej kalibracyjnej

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_b}{a} \quad (4.11)$$

Wartość granic wykrywalności i oznaczalności jest ściśle związana z daną metodą analityczną. Granicę wykrywalności można określić również dla danego urządzenia pomiarowego.

Walidacja jest procesem pracochłonnym, czasochłonnym, a często również kosztownym. Nie zawsze konieczne jest wyznaczanie wszystkich parametrów walidacyjnych. Walidacja powinna obejmować jak najwięcej parametrów, których wartość decyduje o przydatności walidowanej metody analitycznej do danego zadania. To, które parametry są szczególnie istotne, a które można pominąć w trakcie walidacji jest w dużym stopniu uzależnione od obszaru stosowania danej metody analitycznej. Opracowując strategię walidacji należy zatem rozważyć cel jej prowadzenia. Jeżeli np. chcemy prowadzić oznaczenia próbek według metody podanej dla nich w Normie to istotne będzie zwalidowanie jej pod kątem np. stosowanej w laboratorium aparatury, a nie będziemy sprawdzać, jaki jest jej zakres oznaczalności czy jej selektywność.

5 NIEPEWNOŚĆ POMIARU

Celem prowadzenia pomiarów jest otrzymanie wyniku, którego wartość będzie możliwie najbliższa rzeczywistej zawartości analitu w próbce. Należy zdawać sobie sprawę, że każdy uzyskany wynik jest obarczony pewnym błędem przypadkowym, a niekiedy dodatkowo również systematycznym. Wynik pomiaru będzie zatem jedynie przybliżeniem wartości rzeczywistej i będzie mu towarzyszyła niepewność związana z jego otrzymaniem. W odróżnieniu od błędu pomiaru, który jest pojedynczą wielkością niepewność określa pewien przedział wokół wartości odniesienia będącej najczęściej średnią z wyników pomiarów, w którym z założonym prawdopodobieństwem można spodziewać się wartości prawdziwej. Każda metoda analityczna jest procesem wieloetapowym, a zatem całkowita niepewność pomiaru będzie składową niepewności każdego z jej etapów. Ważne jest zatem, aby określić jakie są źródła niepewności dla danego etapu postępowania analitycznego. Znając źródła niepewności można przystąpić do oszacowania całkowitego budżetu niepewności przyjmując określone założenia odnośnie sposobu wyznaczenia jego poszczególnych składowych.

Sposób obliczenia wartości poszczególnych składowych niepewności zależy od czynników, które na nie wpływają. Powszechnie używana procedura obliczania niepewności, zwana modelowaniem, została opisana w wydanym przez ISO (*International Organization for Standardization*) przewodniku GUM (*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements*). Składają się na nią następujące etapy:

1. Opisanie procedury pomiarowej i określenie wyznaczanej wielkości.

Dokładne określenie wielkości, która będzie wynikiem końcowym, mierzonych parametrów oraz innych, od których ten wynik zależy.

2. Przedstawienie modelu matematycznego pozwalającego na obliczenie wyniku końcowego na podstawie wcześniej określonych parametrów. Zależność matematyczna ma postać:

$$y = f(x_1, x_2 \dots x_n) \quad (5.1)$$

gdzie:

y – wynik końcowy,

x_1, x_2, x_n – wartości parametrów wpływających na wynik.

3. Identyfikacja możliwych źródeł niepewności.

Należy ustalić możliwe źródła niepewności związane z parametrami ujętymi w równaniu matematycznym oraz inne, które nie zostały w nim ujęte, a mogą wpływać na niepewność wyniku.

4. Wyznaczenie wartości niepewności dla poszczególnych źródeł.

Zgodnie z przewodnikiem ISO GUM, niepewności można podzielić na dwie kategorie:

- **niepewność typu A** – są to niepewności związane bezpośrednio z prowadzonymi pomiarami. Ich wartość oblicza się jako odchylenie standardowe dla uzyskanej serii pomiarowej. Niepewność wyznaczona jako odchylenie standardowe nosi nazwę **standardowej niepewności pomiaru $u(x)$**
- **niepewność typu B** – wartości niepewności obliczone dla wszystkich danych nieuzyskanych bezpośrednio w laboratorium jakimi są np. dostarczone przez producenta specyfikacje wykorzystywanej aparatury, stosowanych odczytników, naczyń miarowych czy błędy wyznaczenia danych tablicowych. Wszystkim wartościom należącym do typu B należy przypisać odpowiedni rozkład prawdopodobieństwa, na podstawie, którego można obliczyć dla nich niepewność standardową (odchylenia standardowe). Najczęściej stosowanymi są rozkład prostokątny i rozkład trójkątny.

Gdy parametr charakteryzuje się rozkładem prostokątnym, to z jednakowym prawdopodobieństwem przyjmie on wartości w przedziale $(-a...+a)$, a wartość niepewności standardowej opisana jest równaniem:

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (5.2)$$

Natomiast, gdy parametr charakteryzuje się rozkładem trójkątnym, to najbardziej prawdopodobne jest wystąpienie wartości średniej przedziału $(-a...+a)$. Niepewność standardową dla tego rozkładu opisuje równanie:

$$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (5.3)$$

Ponieważ na wielkość niepewności parametrów, od których zależy wynik oznaczenia mogą wpływać różne czynniki, całkowita wartość ich niepewności standardowej będzie sumą niepewności wynikających z tych czynników. W celu policzenia wartości niepewności standardowej dla danego parametru stosuje się tzw. prawo propagacji:

$$u(x) = \sqrt{u^2(x_{11}) + u^2(x_{12}) + \dots + u^2(x_{1n})} \quad (5.4)$$

gdzie:

x_{11}, x_{12}, x_{1n} – czynniki wpływające na całkowitą niepewność standardową wyznaczenia parametru x .

1. Obliczenie złożonej standardowej niepewności wyniku $u_c(y)$

Ponieważ wynik analizy obliczany jest na podstawie ustalonej zależności matematycznej, jego niepewność będzie złożona z niepewności poszczególnych parametrów x w niej uwzględnionych. W celu policzenia wartości złożonej standardowej niepewności wyniku stosuje się prawo propagacji. Wartość tej niepewności będzie zatem składową wszystkich obliczonych wcześniej standardowych niepewności pomiaru $u(x)$ opisaną zależnością:

$$u_c(y) = \sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2) + \dots + u^2(x_n)} \quad (5.5)$$

W znacznej większości przypadków poszczególne parametry mające wpływ na wynik końcowy posiadają różne jednostki, dlatego też standardową niepewność pomiaru wyraża się jako **standardową niepewność względną**:

$$u_r(x) = \frac{u(x)}{x} \quad (5.6)$$

Złożoną standardową niepewność wyniku oblicza się dla tak wyrażonych składowych korzystając z równania:

$$\begin{aligned} u_c(y) &= y \cdot \sqrt{u_r^2(x_1) + u_r^2(x_2) + \dots + u_r^2(x_n)} = \\ &= y \cdot \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u(x_n)}{x_n}\right)^2} \end{aligned} \quad (5.7)$$

2. Przedstawienie wyniku w postaci:

$$y \pm U \quad (5.8)$$

gdzie:

y – wynik końcowy,

U – **niepewność rozszerzona**, która wyznacza przedział wokół obliczonego wyniku, w którym można z określonym prawdopodobieństwem spodziewać się znalezienia wartości oczekiwanej.

Niepewność rozszerzoną oblicza się ze wzoru:

$$U = k \cdot u_c(y) \quad (5.9)$$

gdzie:

k – współczynnik rozszerzenia, którego wartość zależy od przyjętego poziomu prawdopodobieństwa; dla prawdopodobieństwa 95% $k = 2$.

Przykład

Przygotowanie 100 ml roztworu zawierającego jony kadmu(II) od stężeniu ≈ 1 mg/ml przez rozpuszczenie metalicznego kadmu w mieszaninie stężonego kwasu azotowego(V) i wody.

1. Ustalenie procedury przygotowania roztworu:

- oczyszczenie powierzchni metalu zgodnie z zaleceniami producenta
- odważenie ok. 100 mg metalu w kolbie o pojemności 100 ml
- roztworzenie naważki w mieszaninie 1 ml kwasu i 3 ml wody, a następnie uzupełnienie jej wodą do kreski.

2. Ustalenie wzoru na podstawie, którego zostanie policzone stężenie roztworu:

$$C_{Cd} = \frac{m \cdot P}{V} \left[\frac{mg}{ml} \right] \quad (5.10)$$

gdzie:

m – masa naważki metalu,

P – czystość metalu,

V – objętość kolby.

3. Identyfikacja źródeł niepewności związanych z parametrami występującymi we wzorze:

- czystość metalu – producent podaje czystość (99.99 ± 0.01)%, czyli 0.9999 ± 0.0001 ; wartość tego parametru zależy od efektywności oczyszczenia powierzchni metalu; jeżeli powierzchnia metalu jest oczyszczona zgodnie z zaleceniami producenta nie ma potrzeby rozważania niepewności związanej z jej kontaminacją tlenkami
- masa – przygotowano naważkę metalu o masie 100.28 mg; producent wagi podaje trzy źródła niepewności związane z ważeniem: powtarzalność, rozdzielczość wagi, kalibracja wagi
- objętość kolby – z uzupełnieniem kolby wodą związane są trzy czynniki będące źródłami niepewności: niepewność kalibracji objętości kolby, powtarzalność jej uzupełnienia do kreski i różnica między temperaturą w laboratorium, a temperaturą kalibracji.

4. Obliczenie wartości standardowych niepewności dla poszczególnych parametrów:

czystość – ponieważ brak jest informacji o dodatkowych źródłach niepewności zakłada się rozkład prostokątny, a zatem standardowa niepewność czystości metalu wynosi:

$$u(P) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 0.000058 \quad (5.11)$$

masa – niepewność związana z przygotowaniem naważki kadmu została podana w certyfikacie wystawionym przez producenta wagi i wynosi:

$$u(m) = 0.05 \text{ mg} \quad (5.12)$$

objętość kolby – producent kolby podaje, że jej objętość wyznaczona podczas kalibracji wynosi (100 ± 0.1) ml. Ponieważ przyjmuje się, że objętość kolby wynosi 100 ml standardowa niepewność jej wyznaczenia podczas kalibracji będzie liczona przy założeniu rozkładu trójkątnego:

$$u(V_k) = \frac{0.1 \text{ ml}}{\sqrt{6}} = 0.04 \text{ ml} \quad (5.13)$$

Standardowa niepewność związana z powtarzalnością uzupełnienia kolby do kreski może być wyznaczona jako standardowe odchylenie serii wyników otrzymanych doświadczalnie na podstawie pomiaru masy pustej kolby, kolby uzupełnionej wodą do kreski i gęstości wody w temperaturze pomiaru. W omawianym przypadku wartość ta wynosi:

$$u(V_p) = s = 0.02 \text{ ml} \quad (5.13)$$

Kolba była kalibrowana przez producenta w temperaturze 20°C. Zakłada się, że temperatura w laboratorium różni się od temperatury kalibracji o $\pm 4^\circ\text{C}$. Niepewność związana ze zmianą objętości wody wraz ze zmianą temperatury liczy się zakładając rozkład prostokątny:

$$u(V_t) = \frac{\Delta V}{\sqrt{3}} = \frac{V \cdot \Delta t \cdot w_r}{\sqrt{3}} = \frac{100 \text{ ml} \cdot 4^\circ\text{C} \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ C}^{-1}}{\sqrt{3}} = 0.05 \text{ ml} \quad (5.14)$$

gdzie:

V – objętość kolby,

Δt – różnica temperatur,

w_r – współczynnika rozszerzalności wody.

Standardowa niepewność uzupełnienia kolby wodą do kreski będzie liczona na podstawie prawa propagacji jako składowa policzonych wartości:

$$\begin{aligned} u(V) &= \sqrt{u^2(V_k) + u^2(V_p) + u^2(V_t)} = \\ &= \sqrt{0.04^2 + 0.02^2 + 0.05^2} = 0.07 \text{ ml} \end{aligned} \quad (5.15)$$

5. Obliczenie złożonej standardowej niepewności wyznaczenia stężenia roztworu $u_c(c)$.

Wielkość ta jest liczona na podstawie prawa propagacji:

$$u_c(c) = c \cdot \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (5.16)$$

$$\begin{aligned}
 u_c(c) &= 1.0027 \frac{mg}{ml} \cdot \sqrt{0.000058^2 + 0.0005^2 + 0.0007^2} = \\
 &= 1.0027 \frac{mg}{ml} \cdot 0.0009 = 0.0009 \frac{mg}{ml} \quad (5.17)
 \end{aligned}$$

6. Obliczenie niepewności rozszerzonej i podanie wyniku.

Niepewność rozszerzoną liczymy dla prawdopodobieństwa wynoszącego 95%:

$$U = 2 \cdot 0.0009 \frac{mg}{ml} = 0.0018 \frac{mg}{ml} \quad (5.18)$$

Stężenie roztworu wraz z podaną niepewnością jego wyznaczenia będzie zatem wynosić:

$$(1.0027 \pm 0.0018) \frac{mg}{ml} \quad (5.19)$$

Wyznaczenie niepewności wyników pomiarów jest wymagane normą ISO/IEC 17025:2005. Podanie jej wartości nadaje otrzymanym wynikom wiarygodności. Wartość niepewności wyniku postępowania analitycznego jest istotnym elementem pozwalającym na porównywanie wyników otrzymanych np. różnymi metodami czy przez różne laboratoria. Ważne jest zatem, aby wyznaczenie tej wielkości prowadzone było zgodnie z zaleceniami opisanymi w przewodniku ISO GUM. Akceptowalna wartość niepewności zależy od wymagań stawianych danym pomiarom i wymagań odbiorcy wyników.

W praktyce nie zawsze możliwe jest opisanie procedury uzyskania wyniku modelem matematycznym określenie wszystkich czynników mogących mieć wpływ na całkowitą niepewność wyniku analizy. Alternatywą pozwalającą na wyznaczenie niepewności jest wykorzystanie danych doświadczalnych uzyskanych np. w procesie walidacji metody analitycznej. Składowymi standardowej niepewności złożonej wyniku będą wtedy niepewności związane z błędami systematycznymi i przypadkowymi:

$$u_c(y) = \sqrt{u^2(x_{systematyczne}) + u^2(x_{przypadkowe})} \quad (5.20)$$

6 SYSTEM ZARZĄDZANIA JAKOŚCIĄ, BADANIA MIĘDZYLABORTORYJNE

Celem pracy laboratorium jest nie tylko uzyskanie wyników analiz, ale przede wszystkim zapewnienie odpowiedniej jakości tych wyników (QA – *quality assurance*) oraz stała jej kontrola (QC – *quality control*). Dlatego w laboratorium prowadzącym pomiary, których wyniki mają być uznawane przez odbiorców za miarodajne powinien obowiązywać system zarządzania jakością (QMS – *quality mamagement system*).

Ogólne zasady zarządzania jakością w każdej instytucji opisane są w normie ISO 9000:2005 „System zarządzania jakością – podstawy i terminologia”, a wymagania odnośnie zarządzania i organizacji zawarto w normie ISO 9001:2000 „System zarządzania jakością – wymagania”. W oparciu o te normy laboratoria uzyskują certyfikaty potwierdzające właściwą jakość ich pracy. Ponieważ w normie ISO 9001 nie zawarto wymagań technicznych związanych typowo z pracą laboratoriów badawczych i wzorcujących dlatego też opracowano normę ISO/IEC 17025:2005 „Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących”. Norma ta określa wymagania odnośnie organizacji pracy w laboratorium oraz wymagania odnośnie np. wyposażenia, warunków prowadzenia badań, stosowania metod analitycznych. Spełnienie przez laboratorium wymagań normy ISO/IEC 17025 potwierdza jednocześnie spełnienie warunków normy ISO 9001.

Zgodnie z normą ISO 9000 jakość wyników możemy określić jako stopień spełnienia wymagań odnośnie cech będących ich nieodłączną właściwością czyli takich jak np. precyzja czy dokładność. Jakość wyników będzie zatem definiowana przez wartości poszczególnych parametrów je opisujących. Wartości parametrów są ustalane zgodnie z określonymi kryteriami takimi jak np. wymagania odbiorcy wyników, stosowana technika analityczna, rodzaj badanej próbki.

Opracowując metodę analityczną, a następnie realizując przewidziane procedury analityczne należy zadbać, aby wymagania odnośnie jakości wyników zostały spełnione. Z punktu widzenia zapewnienia jakości będzie istotne:

- stosowanie metod pomiarowych, które zostały poddane walidacji
- dbałość o prawidłowe działanie aparatury pomiarowej, w tym przeprowadzanie wymaganych wzorcowań/kalibracji
- stosowanie sprzętu laboratoryjnego i odczynników o jakości metrologicznej odpowiedniej do danego celu (zapewnienie spójności)
- właściwe pobieranie, przechowywanie i przygotowanie próbek do analizy
- odpowiednio wyszkolony personel
- rzetelność postępowania na każdym etapie procedury analitycznej
- zapewnienie warunków prowadzenia pomiarów wymaganych ich specyfiką
- określenie wartości niepewności wyników pomiarów.

Opracowanie systemu zapewnienia jakości i jego przestrzeganie minimalizuje ryzyko otrzymania nieprawidłowych wyników. Należy jednak stale nadzorować jego działanie, aby w porę wychwycić nieprawidłowości, które mogą się pojawić w trakcie prowadzenia badań. Szybkie ich wychwycenie pozwala na zastosowanie odpowiednich działań korygujących.

Kontrola jakości wyników może być przeprowadzana w ramach laboratorium, oraz poza laboratorium. Kontrola jakości w laboratorium jest prowadzona poprzez porównanie określonych parametrów takich jak precyzja czy dokładność dla wyników uzyskiwanych za pomocą stosowanej metody z tymi otrzymanymi:

- dla pomiarów z użyciem np. certyfikowanych materiałów odniesienia, wzorców czystych substancji, próbek wzbogaconych czy próbek ślepych
- z równoległych pomiarów dla takich samych próbek przeprowadzonych przez różne osoby
- dla takich samych próbek przeprowadzonych metodą odniesienia.

Zewnętrzna kontrola jakości polega na udziale laboratorium w tzw. badaniach międzylaboratoryjnych. Dla systemu kontroli jakości istotne są porównania międzylaboratoryjne (ILC – *interlaboratory comparison*) i badania biegłości (PT – *proficiency test*). Porównania międzylaboratoryjne pozwalają potwierdzić przydatność metody analitycznej do określonego celu. Badania biegłości prowadzi się w celu oceny kompetencji laboratorium odnośnie prowadzonych przez nie badań.

Podczas badań międzylaboratoryjnych laboratoria otrzymują ten sam rodzaj próbek, których analizę przeprowadzają zgodnie z ustalonymi przez organizatora warunkami. Organizator ustala również kryteria jakie muszą spełnić wyniki, które są porównywane z wartościami odniesienia. O tym czy spełnione są założone kryteria odnośnie jakości wyników informacji dostarczają tzw. wskaźniki klasyfikujące, które wyznacza się na podstawie wyników pomiarów.

Badania międzylaboratoryjne są organizowane przez niezależne instytucje takie jak np. zrzeszenia producentów czy międzynarodowe lub krajowe organizacje akredytujące. W Polsce organem akredytującym jest Polskie Centrum Akredytacji (PCA). Udział polskich laboratoriów w badaniach międzylaboratoryjnych organizowanych przez PCA lub inne organizacje jest niezbędnym warunkiem uzyskania i utrzymania akredytacji, czyli formalnego uznania (certyfikatu) ich kompetencji do prowadzenia określonego rodzaju badań oraz potwierdzenia spełnienia norm ISO/IEC 17025:2005.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] International Bureau of Weights and Measures, *The International System of Units (SI)*, 8th ed., 2006.
- [2] Międzynarodowy Słownik Podstawowych i Ogólnych Terminów Metrologii, GUM, Warszawa 1995.
- [3] Ellison S.L.R., King B., Rösslein M., Salit M., Williams A. (red.), EURACHEM/CITAC Guide – Traceability in Chemical Measurements: A guide to Achieving Comparable Results in Chemical Measurement, 2003.
- [4] Ellison S.L.R., Williams A. (red.), EURACHEM/CITAC Guide CG 4 – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 3rd ed., 2012.
- [5] Bulska E., *Metrologia chemiczna*, Malamut, Warszawa 2008.
- [6] Konieczka P., Namieśnik J. (red.), *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, WNT, Warszawa 2007.

Jednymi z najistotniejszych elementów wykształcenia chemika są umiejętności prawidłowego prowadzenia pomiarów, jak i interpretacji uzyskanych wyników.

Badania analityczne prowadzone są za pomocą nowoczesnych technik pomiarowych, które skracają czas analiz i dostarczają dużych ilości wyników. Metrologia i walidacja to wciąż rozwijające się dziedziny, łączące wiedzę z zakresu chemii analitycznej i fizycznej, matematyki, statystyki. Pozwalają one na weryfikację uzyskiwanych danych i umożliwiają porównywanie ich między laboratoriami.

Obszerne zbiory danych pomiarowych są trudne do efektywnej interpretacji. Z pomocą przychodzi tu chemometria – nowa dziedzina wiedzy, która zajmuje się wydobywaniem użytecznych informacji z wielowymiarowych danych pomiarowych, bazując na metodach m.in. statystyki i matematyki. Skrypt skierowany jest głównie do studentów kierunków chemicznych i przyrodniczych, ale będzie przydatny również tym wszystkim, którzy w swoim życiu zawodowym wykonują pomiary chemiczne oraz zajmują się interpretacją uzyskanych wyników badań.



Uniwersytet
ŁÓDZKI



Projekt finansowany ze środków funduszy norweskich oraz środków krajowych

Publikacja realizowana w ramach Projektu finansowanego ze środków funduszy norweskich oraz środków krajowych na Rozwój Polskich Uczelni

Książka dostępna również jako e-book



WYDAWNICTWO
UNIwersytetu
ŁÓDZKIEGO

www.wydawnictwo.uni.lodz.pl
e-mail: księgarnia@uni.lodz.pl
tel. (42) 665 58 63

