

# Krajowe porównania międzylaboratoryjne w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu

## National interlaboratory comparisons in the field of calibration of breath alcohol analyzers

Piotr Janko, Robert Kordulasiński, Jolanta Wasilewska, Elżbieta Lenard (Główny Urząd Miar)

Badania biegłości (PT) i porównania międzylaboratoryjne (ILC) są podstawowym narzędziem zewnętrznego zapewnienia jakości wyników w laboratoriach badawczych i wzorcujących. Badania PT i porównania ILC jako jedyne mogą dostarczyć obiektywnej i niezależnej całościowej oceny rezultatów działalności laboratorium. Udział w PT i ILC jest ważnym elementem potwierdzenia kompetencji technicznych i miarodajności wyników laboratorium i jest obowiązkowy dla laboratoriów akredytowanych oraz ubiegających się o akredytację zgodnie z PN-EN ISO/IEC 17025:2005. Wychodząc naprzeciw potrzebom i oczekiwaniom zainteresowanych stron Laboratorium Gęstości, Lepkości i Analizy Spektralnej Głównego Urzędu Miar (GUM) organizuje porównania międzylaboratoryjne w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu. W okresie od grudnia 2014 r. do października 2015 r. przeprowadzony został cykl porównań, zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17043:2011. Wzięło w nich udział dziesięć laboratoriów akredytowanych lub będących w trakcie przygotowań do uzyskania akredytacji Polskiego Centrum Akredytacji. W artykule omówiono zasady i przebieg porównań oraz uzyskane przez uczestników porównań wyniki wzorcowania analizatora Intox II EC/IR w czterech punktach pomiarowych: 0,10 mg/l, 0,25 mg/l, 0,41 mg/l, 1,52 mg/l, ich ocenę zgodnie z przyjętym kryterium, a także interpretację wyników pomiarów gęstości wzorców ciekłych oraz analizę korelacji wyników wzorcowania w czterech punktach pomiarowych.

Proficiency testing (PT) and interlaboratory comparisons (ILC) are basic tools of the external quality assurance in testing and calibration laboratories. Only PT and ILC can provide an objective and independent comprehensive assessment of results of laboratory activities. The PT and ILC play an important role in confirmation of technical competence and reliability of measurement results. The participation in PT and ILC are mandatory for laboratories accredited or applying for accreditation to ISO/IEC 17025:2005. Trying to meet needs and expectations of all stakeholders Laboratory of Density, Viscosity and Spectral Analysis of the Central Office of Measures (GUM) provides interlaboratory comparisons in the field of calibration of breath alcohol analyzers. Series of comparisons were conducted according to the ISO/IEC 17043:2010 standard in the period from December 2014 up to October 2015. Ten laboratories, which were accredited or in process of preparation to accreditation by Polish Centre for Accreditation, participated in these comparisons. This paper presents general rules and a course of the comparisons, the results of calibration by participants of the Intox II EC/IR analyzer in four test points: 0,10 mg/l, 0,25 mg/l, 0,41 mg/l, 1,52 mg/l in comparisons, laboratory performance evaluation according to the accepted criteria, interpretation of the results of measurements of density of liquid ethanol standards and the correlation analysis of the calibration results in four measurement points.

### Wprowadzenie

Wśród wielu przedsięwzięć, które laboratoria podejmują dla zapewnienia miarodajności wyników badań, pomiarów i wzorcowań, ważną rolę odgrywają metody wewnętrznego i zewnętrznego sterowania jakością pomiarów (QC – quality control). O ile laboratoria mają do dyspozycji całą paletę metod wewnętrznego sterowania jakością (IQC – internal quality control), o tyle niewiele jest metod zewnętrznego sterowania jakością (EQA – external quality assurance),

spośród których największe znaczenie mają badania biegłości (PT – proficiency testing) i porównania międzylaboratoryjne (ILC – interlaboratory comparison). Są one bardzo ważne dla laboratorium i jego klientów, gdyż jako jedyne mogą dostarczyć obiektywnej i niezależnej całościowej oceny rezultatów działalności laboratorium.

Zgodnie z p. 3.4 i 3.7 normy PN-EN ISO/IEC 17043:2011 [1]:

**Porównanie międzylaboratoryjne** (ILC – interlaboratory comparison) to zorganizowanie, wykonanie

i ocena pomiarów lub badań tego samego, bądź podobnych obiektów, przez co najmniej dwa laboratoria, zgodnie z uprzednio określonymi warunkami.

**Badanie biegłości** (PT – profiency testing) to ocena rezultatów działania uczestnika względem wcześniej ustalonego kryterium, za pomocą porównań międzylaboratoryjnych.

Z przytoczonych definicji wynika, że każde badanie biegłości jest porównaniem międzylaboratoryjnym, ale odwrotnie już nie zawsze. Zależy to od celów, jakie ma osiągnąć ILC. Wśród celów ILC, będących również PT, można za cytowaną normą wyróżnić:

- ocenę zdolności laboratoriów do prowadzenia określonych pomiarów,
- ciągłe monitorowanie możliwości laboratoriów,
- identyfikowanie problemów w laboratoriach i podejmowanie działań (korekcji, działań korygujących i doskonalących), mających na celu ich eliminację i/lub doskonalenie kompetencji,
- edukację uczestniczących laboratoriów na podstawie wyników porównań,
- potwierdzenie deklarowanej niepewności i zdolności pomiarowej.

Niezależnie od tego, że PT i ILC są cennym narzędziem zapewnienia jakości, a udział w nich jest naturalną potrzebą i koniecznością dla każdego laboratorium, istnieją formalne wymagania dotyczące udziału w PT i ILC formułowane przez różne podmioty regulacyjne. W pewnych branżach regulator wymaga ściśle określonego uczestnictwa PT i ILC, a niekiedy sam je organizuje. Laboratoria mające wdrożony system zarządzania wg PN-EN ISO/IEC 17025:2005 [2] (niezależnie czy są akredytowane, czy nie), powinny traktować uczestnictwo w PT i ILC jako jedno z narzędzi służących do zapewnienia jakości wyników pomiarów, zgodnie z wymaganiem p. 5.9 normy [2]: „Laboratorium powinno mieć procedury sterowania jakością w celu monitorowania miarodajności podejmowanych badań i wzorcowań. Monitorowanie ... może obejmować ... udział w programach porównań międzylaboratoryjnych lub badań biegłości” (p. 5.9 1.a).

W aktualnym projekcie nowelizacji normy [3] sformułowanie to uległo zmianie. W rozdziale 7.6 projektu położono większy nacisk na PT i ILC. W p. 7.6.1 zapisano: „Monitorowanie powinno być planowane i przeglądane, i musi obejmować działania zarówno wewnętrzne jak i zewnętrzne, o ile ma to

zastosowanie”, zaś w p. 7.6.3: „Działania zewnętrznego zapewnienia jakości powinny obejmować całość rezultatów działalności laboratorium w określonym okresie. Takie działania mogą obejmować...:

- udział w badaniach biegłości, gdy są one dostępne i właściwe,
- udział w porównaniach międzylaboratoryjnych innych niż badania biegłości.”

W projekcie nowelizacji [3] zaleca się, aby organizatorzy badań biegłości spełniali wymagania normy ISO/IEC 17043, co jest także zawarte w dokumentach opisanych niżej. Jeżeli chodzi o wymagania wobec jednostek akredytujących, to zgodnie z p. 7.15 normy PN-EN ISO/IEC 17011:2006 [4]: „jednostka akredytująca wymaga od akredytowanych laboratoriów uczestnictwa w programach PT lub innych porównaniach, jeśli są dostępne i właściwe oraz podejmowania działań korygujących, jeśli to konieczne”. Wymaganie to zostało szerzej rozwinięte i doprecyzowane w dokumentach międzynarodowych organizacji ds. akredytacji laboratoriów [5, 6], formułujących politykę dotyczącą uczestnictwa laboratoriów. Znajdują się tam wskazania dla krajowych jednostek akredytujących laboratoria. Wymagania te zostały zaimplementowane przez Polskie Centrum Akredytacji (PCA) w wydanym dokumencie DA-05 [7].

Polityka PCA wymaga, aby laboratoria zidentyfikowały w ramach całego posiadanego zakresu akredytacji „poddyscypliny” oraz określiły „poziom uczestnictwa” i „częstość uczestnictwa” w PT:

- laboratoria powinny móc udokumentować argumenty techniczne i uzasadnić przyczyny, które były dla nich podstawą przy podejmowaniu decyzji dotyczącej poziomu i częstości uczestnictwa w PT,
- pozytywny wynik uczestnictwa w minimum jednym programie PT dla każdej z poddyscyplin zidentyfikowanych w ramach wnioskowanego zakresu akredytacji, w okresie nie dłuższym niż dwa lata przed złożeniem wniosku o akredytację,
- uczestnictwo w PT – odpowiednio do posiadanego zakresu akredytacji i zgodne z własną polityką oraz opracowanym planem uczestnictwa, obejmującym bieżący cykl akredytacji. Zakłada się, że minimalna częstość uczestnictwa dla każdej poddyscypliny wynosi jeden raz w cyklu akredytacji.

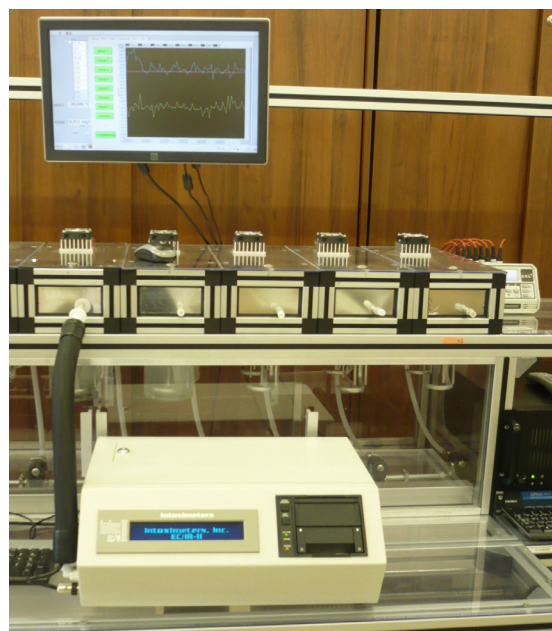
Opracowywany aktualnie przewodnik Eurachemu, dotyczący postępowania z pojedynczym wynikiem niezadowolającym bądź wątpliwym stwierdza m.in.: „Pojedynczy pozytywny wynik uczestnictwa w PT/ILC nie stanowi potwierdzenia kompetencji laboratorium, jak i pojedynczy wynik negatywny nie stanowi dowodu braku kompetencji”. Takie jest też stanowisko PCA [8]. Stąd istotne jest, aby uczestnictwo w PT i ILC miało charakter regularny.

Wychodząc naprzeciw potrzebom i oczekiwaniom laboratoriów krajowych, wykonujących wzorcowania analizatorów wydechu oraz innych zainteresowanych stron (klientów laboratoriów, jednostki akredytującej i organów kontrolnych), Laboratorium Gęstości, Lepkości i Analizy Spektralnej GUM organizuje porównania międzylaboratoryjne w tej dziedzinie. W pierwszych, które odbyły się w latach 2010–2011, uczestniczyło 6 akredytowanych wówczas laboratoriów. Obecny, drugi taki cykl porównań, odbył się w okresie od grudnia 2014 r. do października 2015 r. Uczestniczyło w nim 10 laboratoriów akredytowanych lub będących w trakcie przygotowań do uzyskania akredytacji PCA.

W pierwszej części artykułu przedstawione zostaną zasady i przebieg porównań międzylaboratoryjnych (ILC), w części drugiej zaprezentowane zostaną wyniki uzyskane przez laboratoria uczestniczące, wraz z ich oceną zgodnie z przyjętym kryterium. W trzeciej części autorzy przekazują informacje dodatkowe przewidziane w programie ILC, a także wybrane przykłady analizy i interpretacji wyników. Celem ich przedstawienia jest pomoc laboratoriom uczestniczącym w wykorzystaniu udziału w ILC w prawidłowym zidentyfikowaniu źródeł błędów i możliwości doskonalenia. Jednakże to po stronie laboratorium leży wyłączna odpowiedzialność za przeprowadzenie analizy wyniku porównań, zidentyfikowanie istniejących problemów lub przewidzenie potencjalnych problemów oraz wyciągnięcie wniosków odnośnie niezbędnych działań dla zapewnienia miarodajności wyników pomiarów. Stąd w żadnej mierze przedstawione analizy i hipotezy nie mogą wyręczyć w tym zakresie laboratoriów i nie jest to ich celem.

### Zasady przeprowadzenia porównań

Porównania były realizowane zgodnie z zatwierdzonym programem, według zasad normy [1], na podstawie zgłoszenia laboratorium uczestniczącego.

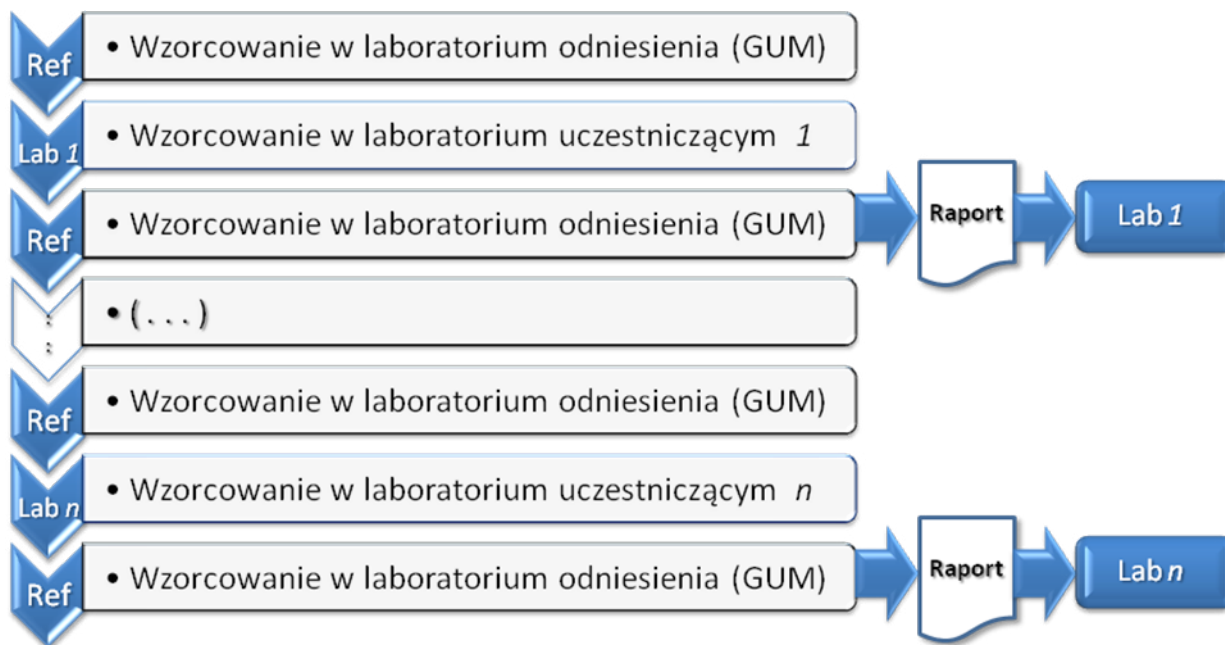


Rys. 1. Obiekt porównań podczas wzorcowania w GUM

W każdym z porównań uczestniczyło Laboratorium Gęstości, Lepkości i Analizy Spektralnej GUM jako koordynator i laboratorium odniesienia. Obiekt porównań był stacjonarny analizator wydechu Intox II EC/IR firmy Intoximeters Inc. (rys. 1), w którym do monitorowania wydechu i ustalenia optymalnego momentu pobrania próbki do pomiaru wykorzystywana jest niedispersyjna spektrometria podczerwieni (NDIR), zaś do pomiaru – metoda elektrochemiczna z użyciem ogniwa paliwowego, w którym zachodzi utlenianie etanolu do kwasu octowego.

Zakres porównań obejmował wzorcowanie analizatora wydechu w zakresie stężenia masowego etanolu w powietrzu w granicach (0,00 ÷ 2,00) mg/l, za pomocą czterech wzorców gazowych o stężeniach masowych etanolu ok.: 0,10 mg/l, 0,25 mg/l, 0,41 mg/l i 1,52 mg/l, wytwarzanych z wodnych wzorców etanolowych w symulatorze wydechu. Przy doborze punktów, w których wykonywane było wzorcowanie, kierowano się następującymi przesłankami:

- ♦ aby zakresy pomiarowe były zgodne z zakresami akredytacji laboratoriów uczestniczących: (0,00–2,00) mg/l,
- ♦ kluczowymi, z punktu widzenia wymogów prawnych, stężeniami: 0,10 mg/l i 0,25 mg/l będącymi progami określającymi stan po użyciu alkoholu i stan nietrzeźwości (zgodnie z art. 46 ust. 2 i 3 ustawy z dnia 26 października 1982 r. o wychowaniu w trzeźwości i przeciwdziałaniu alkoholizmowi [9] oraz z art. 115 § 16 Kodeksu karnego [10]),



Rys. 2. Schemat realizacji porównań

- ♦ stężeniami różniącymi się nieznacznie od typowych, wykonywanych rutynowo i od tych w poprzednim cyklu porównań (w celu potwierdzenia kompetencji w całym zakresie, a nie tylko w określonych punktach),
- ♦ właściwościami detektora elektrochemicznego, który przy wysokich stężeniach ulega szybszemu zużyciu, co mogłoby spowodować inne warunki dla uczestników biorących udział w porównaniach w różnym czasie (stąd ograniczenie najwyższego stężenia do 1,52 mg/l).

Cykl porównań był realizowany na tej samej zasadzie, co programy sekwencyjne PT. Obiekt badania biegłości był kolejno przekazywany do pomiarów uczestnikom, a pomiędzy nimi wracał do organizatora badań biegłości, jak to przedstawiono na schemacie (rys. 2).

#### Kolejność realizowanych działań

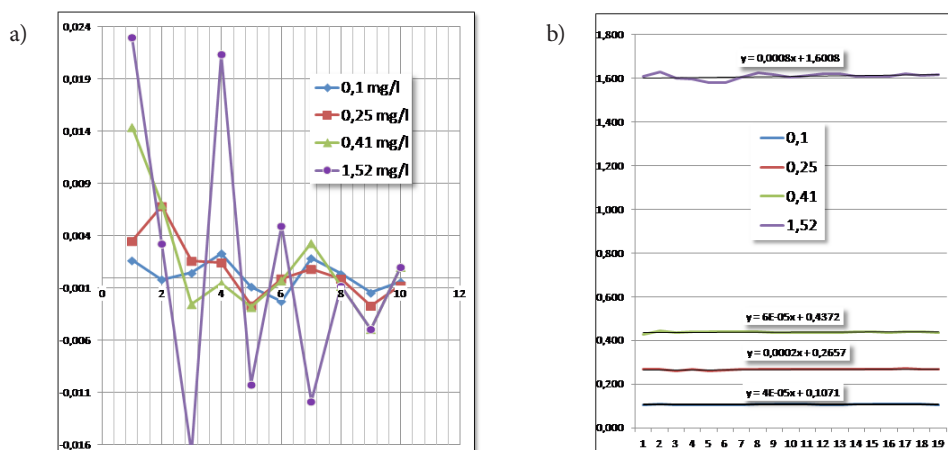
- 1) Działania realizowane przez GUM (początek porównania):
  - ♦ wzorcowanie analizatora w laboratorium, zgodnie z instrukcją „Wzorcowanie analizatorów wydechu” (IW10-M.D), z wykorzystaniem wzorców gazowych wytworzonych z wodnych roztworów etanolu przygotowanych metodą grawimetryczną,
  - ♦ przygotowywanie analizatora do odbioru przez przedstawiciela laboratorium uczestniczącego.

- 2) Działania realizowane przez laboratorium uczestniczące:

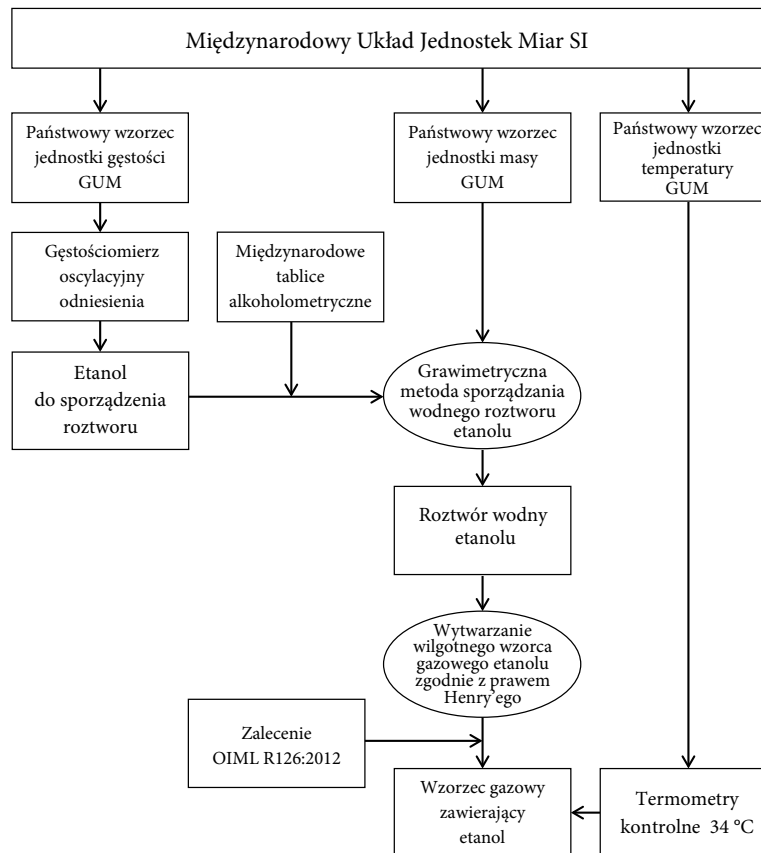
- ♦ osobisty odbiór analizatora z siedziby GUM. Przekazanie analizatora następowało wraz z protokołem (stanowiącym załącznik do programu), w którym strona przyjmująca podawała informacje o stanie przyrządu. Zgodnie z zaleceniem organizatora zawartym w programie, warunki transportu analizatora powinny być właściwe, bezpieczne i gwarantować utrzymanie parametrów metrologicznych (stabilność). Ze względu na bezpieczeństwo wykluczono możliwość przesyłania analizatora wydechu pocztą kurierską, transport przed i po wzorcowaniu w laboratorium uczestniczącym odbywał się z udziałem pracownika laboratorium (uczestnika porównań),
- ♦ przygotowanie według własnych procedur wodnych roztworów wzorcowych etanolu do wytworzenia wilgotnych wzorców gazowych o stężeniach masowych etanolu podanych powyżej. Objętość przygotowanych wzorców miała zapewnić wykonanie wzorcowania. Laboratorium przekazywało do koordynatora także ok. 1 litra próbki każdego z przygotowanych wzorców i wody użytej do ich sporządzenia.
- ♦ wzorcowanie analizatora, zgodnie z własną procedurą wzorcowania, przy zachowaniu zasad określonych przez organizatora tj.:

- użyty strumień objętości powietrza  $Q$  zgodny z programem (od 16 l/min do 24 l/min, w zależności od deklaracji uczestnika). W zależności od deklarowanego zakresu, laboratorium uczestniczące wykonywało pomiary dla jednego lub dwóch wartości strumienia objętości powietrza,
  - kolejność wzorcowania: 0,10 mg/l; 0,25 mg/l; 0,41 mg/l i 1,52 mg/l,
  - jedna poprawnie wykonana seria pomiarowa składająca się z nie więcej niż 10 pomiarów dla każdego punktu pomiarowego (uczestnik zdecydował o wykonanej liczbie pomiarów zgodnie z własnymi procedurami),
  - dwie serie pomiarowe dla danego stężenia w przypadku wystąpienia problemów, które należało zgłosić organizatorowi (nie odnotowano takiego przypadku),
  - postępowanie przy wzorcowaniu zgodnie z instrukcją obsługi analizatora stanowiącą załącznik do programu i przekazaną wraz z analizatorem,
  - wymiana ustnika przed każdym pomiarem (odpowiednia liczba ustników była przekazywana wraz z analizatorem),
  - ♦ opracowywanie wyników pomiarów wraz z oszacowaniem ich niepewności,
  - ♦ wystawienie świadectwa wzorcowania i wypełnienie protokołu z pomiarów wykonanych w ramach porównań międzylaboratoryjnych, stanowiącego załącznik do programu,
  - ♦ przekazanie do koordynatora:
  - analizatora (na zasadach i wraz z protokołem przekazania jak przy odbiorze),
  - próbek zastosowanych do pomiarów cieklých wzorców etanolu (pobrane przed wykonaniem pomiarów) i wody użytej do ich sporządzenia (po ok. 1 litrze),
  - świadectwa wzorcowania i protokołu z pomiarów.
- 3) Działania realizowane w GUM (na końcu porównania):
- ♦ wzorcowanie analizatora,
  - ♦ pomiary gęstości:  $\rho_{wz(c)}$  i  $\rho_w$ , wzorców etanolowych i wody użytej do ich sporządzenia (w 20 °C), przekazanych przez uczestnika,
  - ♦ wyznaczenie na podstawie różnic gęstości wzorców i wody  $\Delta\rho$ , przy wykorzystaniu tablic alkoholometrycznych [11] i równania Dubowskiego [12, 13], ułamka masowego etanolu w roztworze wodnym i stężenia masowego  $c_{wz(g)}$  (w 34 °C) w wytworzonym wzorcu gazowym,
  - ♦ wyznaczenie wartości przypisanej  $X$ , jako średniej z wyników wzorcowania w GUM przed i po wzorcowaniu w laboratorium uczestniczącym wraz z niepewnością  $U_{ref}$ .

Wyżej przedstawione postępowanie miało na celu ograniczenie wpływu dryfu przyrządu na ocenę rezultatów uczestnika. Rys. 3 przedstawia: a) jak kształtowały się zmiany wskazań analizatora w kolejnych rundach pomiarowych oraz b) jak wyglądała stabilność wskazań przyrządu w trakcie całego cyklu 10 porównań. Stwierdzono szczególnie duże wahania dla punktu 1,52 mg/l, co potwierdza niekorzystny



Rys. 3. Kontrola dryfu przyrządu (mg/l): a) wartość zmiany podczas poszczególnych rund pomiarowych, b) wyniki kolejnych wzorcowań w GUM



Rys. 4. Schemat spójności pomiarowej wyników wzorcowania w GUM

wpływ wysokich stężeń na detektor elektrochemiczny. Widać też, że w miarę trwania porównań stabilność się poprawiała. Wielkość dryfu w każdej z rund mieści się w niepewności wartości przypisanej.

Wyniki wzorcowania zostały odniesione do państwowego wzorca jednostki miary masy oraz do państwowego wzorca jednostki miary temperatury, poprzez zastosowanie gazowego wzorca etanolu wytworzonego *in situ* z wodnego roztworu etanolu, sporządzonego metodą grawimetryczną (rys. 4).

Ocena porównań przeprowadzona była zgodnie z normą [1] (Załącznik B), polegającą na:

- obliczeniu różnicy:

$$D = x - X \quad (1)$$

- wyznaczeniu parametru oceny wyników porównań (liczby  $E_n$ ):

$$E_n = \frac{D}{\sqrt{U_{\text{lab}}^2 + U_{\text{ref}}^2}} \quad (2)$$

gdzie:

$x$  – wynik pomiaru uzyskany przez uczestnika,  
 $X$  – wartość przypisana (wynik otrzymany przez GUM),

$U_{\text{lab}}$  – niepewność rozszerzona wyniku pomiaru uzyskanego przez uczestnika,

$U_{\text{ref}}$  – niepewność rozszerzona wartości przypisanej (przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynniku rozszerzenia  $k = 2$ , wyznaczona zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 M:2013 [14]),

- ocenie rezultatów działania uczestnika z zastosowaniem liczby  $E_n$  zgodnie z następującym kryterium:

$|E_n| \leq 1$  – wynik zadowolający,

$|E_n| > 1$  – wynik niezadowolający,

- sporządzeniu raportu z porównania międzylaboratoryjnego i przekazanie go uczestnikowi porównania.

Raport zawierał informacje dotyczące uczestników, przedmiotu, zakresu i realizacji porównań, jak również wyników porównań w postaci liczbowej i graficznej, wraz z informacjami o dostarczonych próbkach roztworu etanolu oraz wnioskami końcowymi w postaci oceny otrzymanych rezultatów porównań, zgodnie z przyjętym kryterium.

Tabela 1. Zestawienie wyników przy stężeniu wzorca gazowego 0,10 mg/l

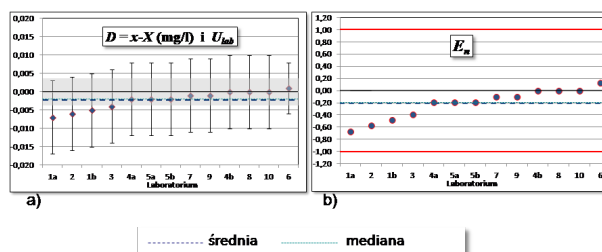
Laboratorium	$E_n$	Q	$D = x - X$	$U_{lab}$	$U_{ref}$	$D = \frac{x - X}{c_{wz(g)}} 100 \%$
Lab		(l/min)	(mg/l)			(%)
1	-0,67	24	-0,007	0,010	0,003	-7,0
2	-0,57	16	-0,006	0,010	0,003	-6,0
1	-0,48	20	-0,005	0,010	0,003	-5,0
3	-0,39	18	-0,004	0,010	0,002	-4,0
4	-0,19	21	-0,002	0,010	0,003	-2,0
5	-0,19	20	-0,002	0,010	0,003	-2,0
5	-0,19	24	-0,002	0,010	0,003	-2,0
7	-0,10	18	-0,001	0,010	0,002	-1,0
9	-0,10	18	-0,001	0,010	0,003	-1,0
4	0,00	16	0,000	0,010	0,003	0,0
8	0,00	18	0,000	0,010	0,002	0,0
10	0,00	20	0,000	0,010	0,003	0,0
6	0,13	18	0,001	0,007	0,003	1,0
Średnia	-0,21		-0,0022			-2,0
Odch. stand. śr.	0,07		0,0014			1,6
Mediana	-0,19		-0,0020	0,010	0,003	-2,0

### Zestawienie i dyskusja na temat wyników uzyskanych przez uczestników porównań

Wyniki uzyskane w czterech punktach pomiarowych przez laboratoria uczestniczące zestawiono w tabelach 1–4 i na rysunkach 5–8, na których uszeregowano wyniki uczestników wg rosnącej wartości różnic  $D = x - X$ , gdzie  $x$  i  $X$  to odpowiednio wartość uzyskana przez uczestnika ILC i wartość przypisana w ILC. Laboratoriom przypisano losowo numery i we wszystkich punktach pomiarowych są one takie same. Numery te nie są związane z kolejnością rund pomiarowych. Tam, gdzie laboratoria wykonały wzorcowania przy dwóch wartościach strumienia objętości powietrza Q, rozrózniono oba wyniki przez dodanie liter a i b. Na każdym z rysunków 5–8 przedstawiono dwa wykresy a) i b), gdzie:

- a) to zestawienie różnic  $D$  wraz z niepewnością  $U_{lab}$  deklarowaną przez uczestników porównania. Obszar zaznaczony kolorem szarym odpowiada niepewności wartości przypisanej  $U_{ref}$ ,
- b) to zestawienie uzyskanych przez uczestników wartości liczby  $E_n$  wraz z granicami przedziału wartości zadowalających:  $E_n = -1$  i  $E_n = +1$ .

➤ Punkt pomiarowy 0,10 mg/l



Rys. 5. Punkt pomiarowy 0,10 mg/l

Wszystkie laboratoria uzyskały wyniki zadowalające. Wartość średnia z wyników wszystkich uczestników i wartość mediany są zgodne i leżą w przedziale niepewności wartości przypisanej. Deklarowane przez laboratoria niepewności są zgodne.

➤ Punkt pomiarowy 0,25 mg/l

Jedno z laboratoriów (oznaczone jako Lab 1), przy jednym z zastosowanych natężeń przepływu powietrza Q (b) uzyskało wynik niezadowalający. Z kolei wynik uzyskany przez Lab 2 najbardziej odbiegał od wartości przypisanej, ale został oceniony jako zadowalający ze względu na deklarowaną przez Lab 2 niepewność, znacznie wyższą od pozostałych laboratoriów. Niepewności pozostałych uczestników są ze sobą zgodne. Wartości mediany i średniej  $D$  (bez wyniku z Lab 2) leżą w przedziale niepewności

Tabela 2. Zestawienie wyników przy stężeniu wzorca gazowego 0,25 mg/l

Laboratorium	$E_n$	Q	$D = x - X$	$U_{lab}$	$U_{ref}$	$D = \frac{x - X}{c_{wz(g)}} 100 \%$
Lab		(l/min)	(mg/l)			(%)
2	-0,75	16	-0,019	0,025	0,005	-7,60
1b	-1,07	20	-0,012	0,010	0,005	-4,80
1a	-0,98	24	-0,011	0,010	0,005	-4,40
3	-0,74	18	-0,008	0,010	0,004	-3,20
5a	-0,36	20	-0,004	0,010	0,005	-1,60
5b	-0,36	24	-0,004	0,010	0,005	-1,60
4a	-0,18	21	-0,002	0,010	0,005	-0,80
9	-0,18	18	-0,002	0,010	0,005	-0,80
7	-0,09	18	-0,001	0,010	0,004	-0,40
10	-0,09	20	-0,001	0,010	0,005	-0,40
4b	0,00	16	0,000	0,010	0,005	0,00
6	0,00	18	0,000	0,007	0,005	0,00
8	0,19	18	0,002	0,010	0,004	0,80
Średnia	-0,35		-0,0048			-1,9
Odch. stand. śr.	0,11		0,0038			1,5
Średnia*	-0,32		-0,0036			-1,4
Mediana	-0,18		-0,0020	0,010	0,005	-0,8

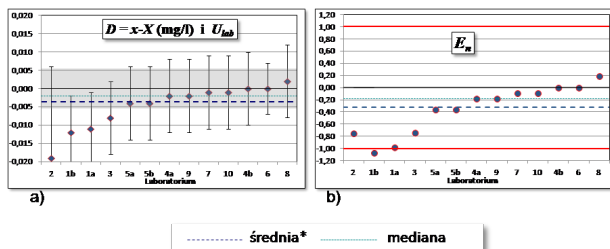
\* z pominięciem wyniku z Lab 2

Tabela 3. Zestawienie wyników przy stężeniu wzorca gazowego 0,41 mg/l

Laboratorium	$E_n$	Q	$D = x - X$	$U_{lab}$	$U_{ref}$	$D = \frac{x - X}{c_{wz(g)}} 100 \%$
Lab		(l/min)	(mg/l)			(%)
1a	-1,04	24	-0,022	0,020	0,007	-5,37
1b	-0,85	20	-0,018	0,020	0,007	-4,39
10	-0,66	18	-0,014	0,020	0,007	-3,41
3	-0,90	20	-0,011	0,010	0,007	-2,68
5b	-0,33	24	-0,007	0,020	0,007	-1,71
2	-0,14	16	-0,006	0,041	0,007	-1,46
8	-0,28	18	-0,006	0,020	0,007	-1,46
5a	-0,24	20	-0,005	0,020	0,007	-1,22
9	-0,16	18	-0,002	0,010	0,007	-0,49
(10cor)	-0,08	20	-0,001	0,010	0,007	-0,24
4a	-0,08	21	-0,001	0,010	0,007	-0,24
7	0,08	18	0,001	0,010	0,007	0,24
6	0,10	18	0,001	0,007	0,007	0,24
4b	0,16	16	0,002	0,010	0,007	0,49
Średnia	-0,33		-0,0068			-1,6
Odch. stand. śr.	0,11		0,0025			1,1
Średnia*	-0,32		-0,0064			-1,6
Mediana	-0,24		-0,0060	0,015	0,007	-1,3

\* bez uwzględnienia wyniku oryginalnego z Lab 10, z uwzględnieniem wyniku skorygowanego na podstawie pomiaru gęstości



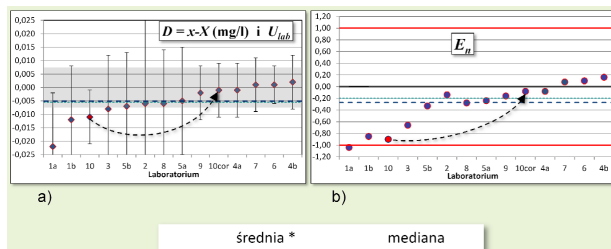


Rys. 6. Punkt pomiarowy 0,25 mg/l

wartości przypisanej, ale wartości mediany i średniej nie są ze sobą zgodne.

➤ Punkt pomiarowy 0,41 mg/l

Tylko jeden wynik z Lab 1 (a) został oceniony jako niezadowolający. Gdy spojrzysz na rys. 7 a) widać, że wyniki układają się w trzech grupach. W pierwszej wyniki zgrupowane są wokół wartości przypisanej, w drugiej wyniki zbliżone są do wartości mediany i średniej, a w trzeciej znajdują się wyniki (a) z Lab 1 i z Lab 10. Laboratorium to uzyskało zadowolający wynik, jednak w porównaniu, w zestawieniu z pozostałymi punktami pomiarowymi, różnica *D* jest większa. Przypadek Lab 10 zostanie przedyskutowany



Rys. 7. Punkt pomiarowy 0,41 mg/l

w dalszej części artykułu. Wartości mediany i średniej *D* (bez oryginalnego wyniku z Lab 10, a z wynikiem „skorygowanym” na podstawie pomiarów gęstości) leżą w przedziale niepewności wartości przypisanej.

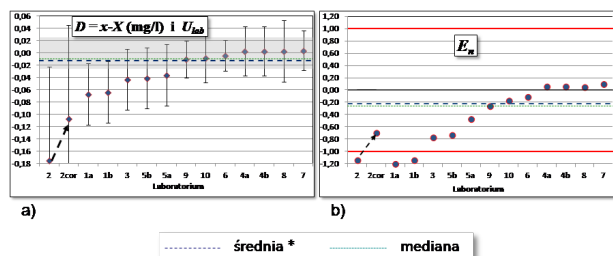
Niepewności deklarowane przez uczestników różnią się bardziej niż w poprzednich punktach pomiarowych: pomijając Lab 2, którego deklarowana niepewność jest, podobnie jak w przypadku stężenia wzorca 0,25 mg/l, znacznie większa. Wartości niepewności wynoszą od 0,007 mg/l do 0,020 mg/l, z medianą 0,015 mg/l. Lab 6 deklaruje niepewność taką samą jak niepewność wartości przypisanej.

➤ Punkt pomiarowy 1,52 mg/l

Tabela 4. Zestawienie wyników przy stężeniu wzorca gazowego 1,52 mg/l

Laboratorium	$E_n$	<i>Q</i>	$D = x - X$	$U_{lab}$	$U_{ref}$	$D = \frac{x - X}{c_{wz(g)}} 100 \%$
Lab		(l/min)		(mg/l)		(%)
2	-1,14	16	-0,175	0,152	0,025	-11,51
(2cor)	(-0,69)	16	(-0,107)	0,152	0,025	(-7,04)
1a	-1,20	24	-0,067	0,050	0,025	-4,41
1b	-1,14	20	-0,064	0,050	0,025	-4,21
3	-0,77	18	-0,043	0,050	0,025	-2,83
5b	-0,73	24	-0,041	0,050	0,025	-2,70
5a	-0,47	20	-0,036	0,050	0,025	-2,37
9	-0,26	18	-0,010	0,030	0,025	-0,66
10	-0,17	20	-0,008	0,040	0,025	-0,53
6	-0,11	18	-0,004	0,025	0,025	-0,26
4a	0,06	21	0,003	0,040	0,025	0,20
4b	0,06	16	0,003	0,040	0,025	0,20
8	0,05	18	0,003	0,050	0,025	0,20
7	0,10	18	0,004	0,032	0,025	0,26
Średnia	-0,44		-0,033			-2,2
Odch. stand. śr.	0,28		0,031			2,1
Średnia*	-0,22		-0,013			-0,9
Mediana	-0,26		-0,010	0,045	0,025	-0,7

\* nie uwzględniając wyników z Lab 1 i Lab 2

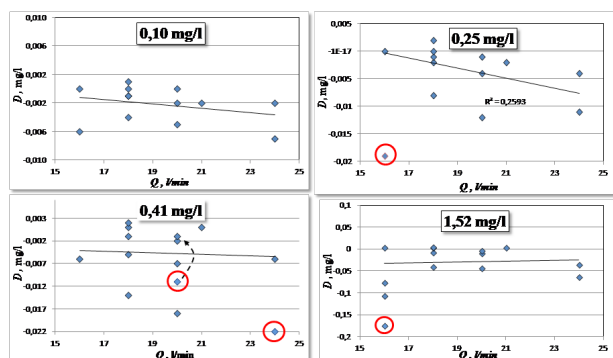


Rys. 8. Punkt pomiarowy 1,52 mg/l

Dwa laboratoria uzyskały wyniki niezadowolające. Podobnie, jak w przypadku Lab 10, w punkcie pomiarowym 0,41 mg/l sprawdzono, jaki wpływ na ocenę miałyby przyjęcie stężenia wzorca gazowego wynikającego z pomiaru gęstości (wyniki pomiarów gęstości zostaną omówione w dalszej części artykułu). Obliczono wynik „skorygowany” (2cor). Linia przerywana zakończona strzałką pokazuje na rys. 8 a) i b) wpływ takiego zabiegu na wynik Lab 2. Wartości średniej (bez wyników z Lab 1 i Lab 2) i mediany  $D$  leżą w przedziale niepewności wartości przypisanej. Niepewności deklarowane przez uczestników różnią się bardziej niż w poprzednich punktach pomiarowych (pomijając Lab 2, którego deklarowana niepewność jest podobnie, jak w przypadku stężeń wzorców 0,25 mg/l i 0,41 mg/l, znacznie większa). Wartości niepewności wynoszą od 0,025 mg/l do 0,10 mg/l, z medianą 0,05 mg/l. Lab 6 deklaruje niepewność taką samą jak niepewność wartości przypisanej.

### Zależność wyników od zastosowanego strumienia objętości powietrza

Stężenie masowe etanolu w generowanym wzorcu gazowym zależy od stosowanej wartości strumienia objętości wzorca gazowego  $Q$ . Wynika to z powstawania, na skutek oporów w symulatorze, pewnego nadciśnienia, przy którym ustala się równowaga

Rys. 9. Zależność  $D = x - X$  od użytego strumienia objętości wzorca gazowego  $Q$  (wyniki ze wszystkich laboratoriów)

gaz/ciecz. Gaz opuszczając symulator rozpręża się, co skutkuje spadkiem stężenia masowego etanolu. Efekt ten będzie różny w zależności od konstrukcji symulatora (przeszkód generujących spadek ciśnienia na skutek oporów przepływu gazu). Laboratoria wykonywały wzorcowanie przy różnych strumieniach przepływu, od 16 l/min do 24 l/min. W związku z tym uznano za wartość sprawdzenia, czy powyższy efekt można zaobserwować na podstawie otrzymanych wyników uczestników i czy może on mieć wpływ na ocenę osiągnięć uczestnika. Rys. 9 przedstawia zależność różnicy  $D$  od wartości  $Q$ . Punkty otoczone czerwonym okręgiem nie były brane pod uwagę przy wyznaczaniu zależności. Jeżeli przyjmując, że zależność taka byłaby prostą, wyznaczoną metodą najmniejszych kwadratów:  $D = a + b \cdot Q$ , to do weryfikacji hipotezy (brak zależności) wobec hipotezy alternatywnej  $H_1: b < 0$  (jest zależność) można zastosować jednostronny test  $t$  Studenta [15]:

$$t = \frac{b}{s_b} \quad (3)$$

gdzie:

$$s_b = \sqrt{\left(\frac{n}{n-2}\right) \cdot \frac{\sum_{i=1}^n (D_i - a - b \cdot Q_i)^2}{n \sum_{i=1}^n Q_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n Q_i\right)^2}} \quad (4)$$

gdzie:

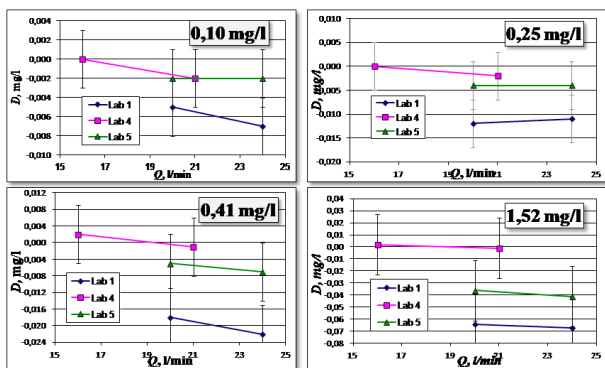
$n$  – liczba wyników,

$a, b$  – współczynniki regresji.

Tabela 5. Wyniki testu  $t$  dla poziomu istotności  $\alpha = 0,05$  i  $n-2$  stopni swobody

$c_{wz(g)}$ (mg/l)	$t$	$n$	$t_{tab}$	Wynik testu
0,10	1,084	13	1,771	$t < t_{tab}$
0,25	1,871	12	1,812	$t > t_{tab}$
0,41	0,488	12	1,812	$t < t_{tab}$
1,52	0,249	13	1,771	$t < t_{tab}$

Jak widać z wyników zestawionych w tabeli 5, nie we wszystkich punktach pomiarowych obliczona wartość  $t$  jest mniejsza od wartości krytycznych  $t_{tab}$  dla  $n-2$  stopni swobody i poziomu istotności  $\alpha$ . Dla stężeń wzorca gazowego: 0,10 mg/l, 0,41 mg/l i 1,52 mg/l rozrzut wyników z różnych laboratoriów jest tak duży, że wnioskowanie na ich podstawie o istnieniu takiej zależności jest niemożliwe, w związku



Rys. 10. Zależność  $D = x - X$  od użytego strumienia objętości powietrza  $Q$  (wyniki z laboratoriów, które wykonały wzorcowanie przy dwóch wartościach strumienia objętości wzorca gazowego)

z tym brak podstaw do odrzucenia  $H_0$  z prawdopodobieństwem  $\alpha = 0,05$  popełnienia błędu pierwszego rodzaju. W przypadku stężenia 0,25 mg/l należy odrzucić  $H_0$ , więc zależność istnieje.

Trzy z laboratoriów wykonały pomiary przy dwóch wartościach  $Q$  (rys. 10). Można zauważyć niewielki wpływ  $Q$  na wyniki, jeżeli rezultaty uzyskane przez Lab 1 przyjmie się za mniej miarodajne. Dla pokazania, jak niewielki jest ten ewentualny wpływ  $Q$  na  $D$ , każdy punkt na wykresie naniesiony jest wraz z niepewnością  $U_{ref}$  wartości przypisanej  $X$ .

### Wyniki pomiarów gęstości roztworów wzorcowych uczestników

W tabeli 6 i na rys. 11 przedstawiono różnice  $\Delta c_{wz(g)}$  między wartością stężenia wzorca gazowego deklarowaną przez uczestnika  $c_{wz(u)}$  a wartością wyznaczoną w GUM  $c_{wz(g)}$ , na podstawie różnic  $\Delta \rho$  gęstości wzorców i wody, dostarczonych przez uczestnika, jak wspomniano wyżej:

$$\Delta \rho = \rho'_{wz(c)} - \rho_w \quad (5)$$

$$\rho_{wz(c)} = \Delta \rho + \rho_0 \quad (6)$$

$$w = f(\rho_{wz(c)}) \quad (7)$$

$$c_{wz(g)} = 0,04145 \cdot w \cdot \rho_{wz(c)} \cdot e^{0,06583 \cdot t} \quad (8)$$

$$\Delta c_{wz(g)} = c_{wz(g)} - c_{wz(u)} \quad (9)$$

gdzie:

$\rho_0$  – wartość gęstości wody przyjęta w tablicach alkoholometrycznych [11],

$\rho'_{wz(c)}$  – wynik pomiaru gęstości roztworu wzorcowego uczestnika,

$\rho_w$  – wynik pomiaru gęstości wody użytej przez uczestnika do sporządzenia roztworów wzorcowych,

$\rho_{wz(c)}$  – wyznaczona gęstość roztworu wzorcowego uczestnika,

$w$  – ułamek masowy etanolu wyznaczony na podstawie danych z tablic alkoholometrycznych [11],

$t$  – temperatura generowania wzorca gazowego (34 °C).

Wyniki przeprowadzonych pomiarów różnic gęstości roztworów wzorcowych etanolu i wody użytej do ich sporządzenia w większości przypadków potwierdziły prawidłowe sporządzenie roztworów przez laboratoria uczestniczące. W przypadku Lab 10 wyniki pomiaru gęstości wskazują jednoznacznie na błąd w przygotowaniu jednego z roztworów. Stężenie rzeczywiste jest niższe niż 0,41 mg/l, co znajduje swoje odbicie zarówno w omówionych wcześniej rezultatach porównania ( $D, E_n$ ), jak i opisaną dalej korelacją wyników w czterech punktach pomiarowych. Jeżeli przyjąć roboczą hipotezę, że laboratorium popełniło błąd w przygotowaniu roztworu wzorcowego i odpowiada on wzorcowi gazowemu o stężeniu ok. 0,40 mg/l, a nie 0,41 mg/l (zaznaczono linią przerywaną na rys 7.), to obliczony na tej podstawie wynik „skorygowany  $x$ ” (10cor) wykazuje bardzo dobrą zgodność z wartością przypisaną  $X$ . Hipotezę tę uprawdopodobniają także omówione dalej wyniki analizy współczynnika korelacji.

Widoczne są problemy z prawidłowym sporządzeniem wzorców ciekłych w Lab 2, co ma swój udział w uzyskanych dużych różnicach  $D$  (0,10 mg/l i 0,25 mg/l) i niezadowolającym wyniku (1,52 mg/l). Gdyby dla tego ostatniego punktu pomiarowego przyjąć stężenie we wzorcu gazowym na podstawie wyników pomiarów gęstości, to „skorygowany” wynik uzyskany przez Lab 2 oceniony zostałby jako zadowolający ( $E_n < 1$ ), choć w dalszym ciągu wartość różnicy  $D$  byłaby największa, z powodu znacznie większej od pozostałych laboratoriów deklarowanej niepewności. Problem przygotowania roztworów wzorcowych nie jest więc jedynym, jaki laboratorium powinno rozwiązać.

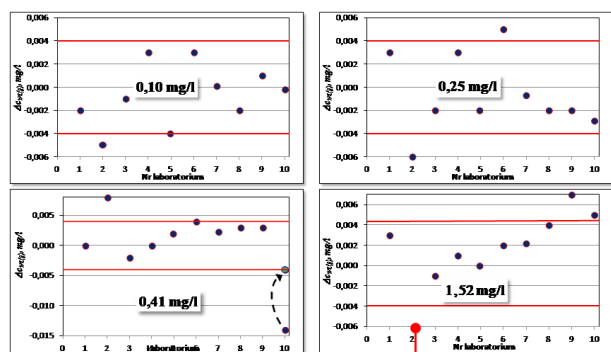
Jeszcze inny problem wystąpił podczas pomiarów gęstości wody i roztworów wzorcowych z Lab 9. Ze względu na obecność niezidentyfikowanych zanieczyszczeń wody, powodujących niejednorodność tych roztworów, niepewność wyników była większa.

Tabela 6. Odchylenie stężenia wzorca gazowego od stężenia deklarowanego przez uczestnika wyznaczone na podstawie pomiarów gęstości w 20 °C

Punkt pomiarowy	0,10 mg/l		0,25 mg/l		0,41 mg/l		1,52 mg/l	
	$\Delta c_{wz(g)}$	$U(\Delta c_{wz(g)})$	$\Delta c_{wz(g)}$	$U(\Delta c_{wz(g)})$	$\Delta c_{wz(g)}$	$U(\Delta c_{wz(g)})$	$\Delta c_{wz(g)}$	$U(\Delta c_{wz(g)})$
Lab	(mg/l)							
1	-0,002	0,004	0,003	0,004	0,000	0,004	0,003	0,004
2	-0,005	0,004	-0,006	0,004	0,008	0,004	-0,068	0,004
3	-0,001	0,004	-0,002	0,004	-0,002	0,004	-0,001	0,004
4	0,003	0,004	0,003	0,004	0,000	0,004	0,001	0,004
5	-0,004	0,004	-0,002	0,004	0,002	0,004	0,000	0,004
6	0,003	0,004	0,005	0,005	0,004	0,005	0,002	0,005
7	0,000	0,004	-0,001	0,004	0,002	0,004	0,002	0,004
8	-0,002	0,004	-0,002	0,004	0,003	0,004	0,004	0,004
9	0,001	0,004	-0,002	0,004	0,003	0,005	0,007	0,007
10	0,000	0,004	-0,003	0,004	-0,014	0,004	0,005	0,004
(10cor)					(-0,004)	0,004		
średnia	-0,0007		-0,0007		0,0016	*	-0,0045	**
mediana	-0,0006		-0,0020		0,0010		0,0021	

\* bez uwzględnienia oryginalnego wyniku z Lab 10, z uwzględnieniem wyniku 10cor

\*\* bez uwzględnienia oryginalnego wyniku z Lab 2

Rys. 11. Różnice  $\Delta c_{wz(g)}$  (mg/l) wartości stężenia deklarowanej przez uczestnika i wartości stężenia wyznaczonej w GUM na podstawie różnicowych pomiarów gęstości, wraz z granicami przedziału niepewności tej wartości

W przypadkach zanieczyszczeń wody użytej do sporządzania roztworów, pomiary różnic gęstości do wyznaczenia zawartości etanolu w roztworze wodnym są problematyczne i ich prawidłowa interpretacja może być niemożliwa.

### Korelacja liniowa wyników w czterech punktach wzorcowania

Laboratoria wykonywały wzorcowanie w czterech punktach pomiarowych. Odpowiedź czujnika elektrochemicznego analizatora Intox II EC/IR

charakteryzuje dobra liniowość. Stąd celowym była ocena spójności ze sobą wyników wzorcowania w tych punktach, w każdym z laboratoriów uczestniczących. Obliczono współczynniki korelacji liniowej  $r$  ( $x$  względem  $c_{wz(g)}$ ):

$$r = \frac{\sum_{i=1}^4 (x_i - \bar{x}) \cdot (c_{wz(g)_i} - \bar{c}_{wz(g)_i})}{\sqrt{\sum_{i=1}^4 (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^4 (c_{wz(g)_i} - \bar{c}_{wz(g)_i})^2}} \quad (10)$$

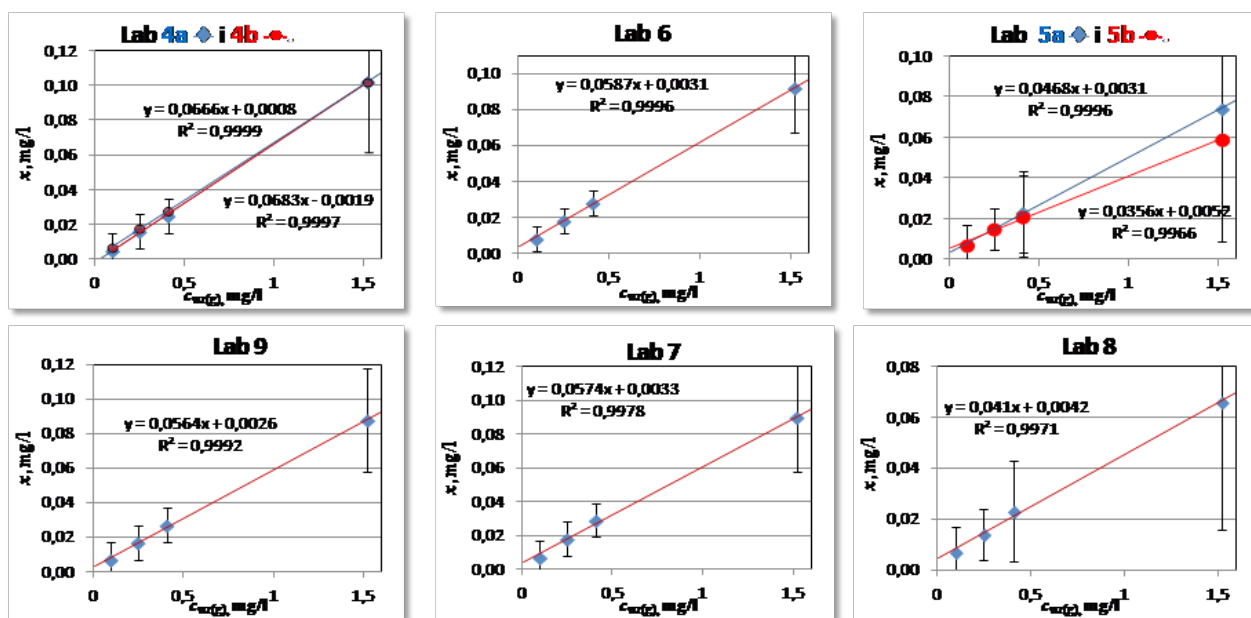
gdzie:

$x_i, c_{wz(g)_i}$  – wynik wzorcowania i wartość stężenia wzorca w punkcie pomiarowym  $i$ ,  
 $\bar{x}_i, \bar{c}_{wz(g)_i}$  – wartości średnie dla danego laboratorium,

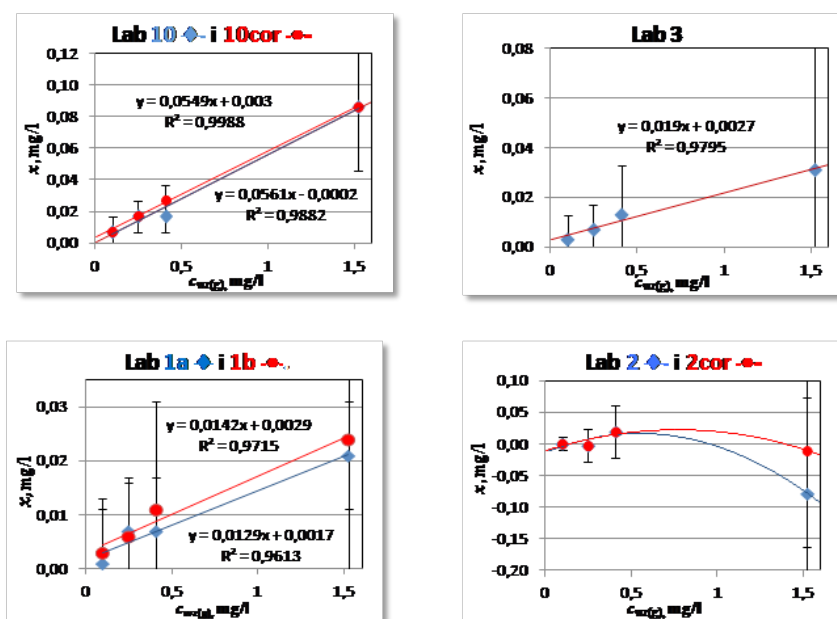
które można użyć jako narzędzia oceny odtwarzalności wewnętrzzlaboratoryjnej (precyzji pośredniej) w każdym z laboratoriów. Oczywiście wyniki uzyskanych wartości współczynnika korelacji  $r$  należy interpretować z pewną ostrożnością mając na uwadze, że analizator w różnych rundach pomiarowych wykazywał różny dryf, co mogło mieć przełożenie na uzyskany współczynnik  $r$ .

Rys. 12 a) przedstawia wykresy zależności  $x$  od  $c_{wz(g)}$  dla sześciu laboratoriów, w przypadku których korelacja wyników wzorcowania w czterech punktach

a)



b)



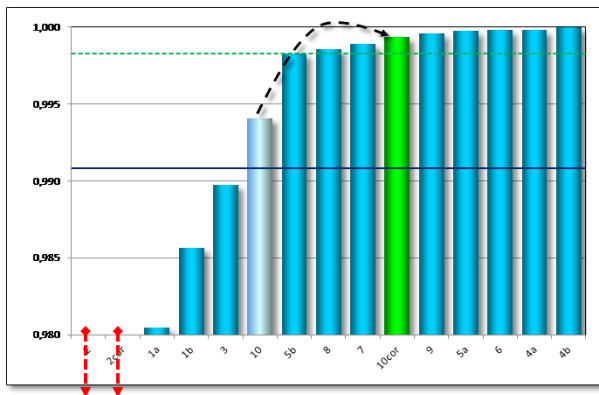
Rys. 12. Wartość  $x$  (mg/l) w zależności od stężenia wzorca gazowego  $c_{wz(g)}$  (mg/l):  
 a) laboratoria, których wyniki wykazują bardzo dobrą korelację, b) laboratoria, których wyniki wykazują gorszą korelację

jest bardzo dobra i potwierdza dobrą odtwarzalność procedury stosowanej w laboratorium (laboratoria te uzyskały bardzo dobre wyniki w porównaniu).

Rys. 12 b) przedstawia wykresy zależności  $x$  od  $c_{wz(g)}$  dla laboratoriów, w przypadku których korelacja była gorsza. Analiza zależności korelacyjnej potwierdza hipotezę dotyczącą błędu w przygotowaniu jednego z roztworów wzorcowych w Lab 10. Użycie do obliczeń omówionej wcześniej wartości „skorygowanej” prowadzi do uzyskania wyższego współczynnika

korelacji. W przypadku Lab 2 nawet po zastosowaniu takiego zabiegu, tj. po skorygowaniu wyniku dla stężenia 1,52 mg/l na podstawie pomiarów gęstości roztworu wzorcowego, brak jest korelacji.

Wartości współczynników korelacji wraz z medianą ze wszystkich laboratoriów oraz średnią (bez wyniku z Lab 2, z wynikiem „skorygowanym”, zamiast oryginalnego wyniku Lab 10) przedstawiono na rys. 13. Jedynie wyniki uzyskane przez Lab 1, 2, 3 i 10 (nieskorygowany) są niższe od mediany ze



Rys. 13. Współczynnik korelacji liniowej

— średnia (z wyłączeniem Lab 2, a zamiast oryginalnego wyniku Lab 10 wynik „skorygowany”)  
 - - - - - mediana

wszystkich wyników, zaś wyniki z Lab 1, 2, 3 są niższe od wartości średniej.

## Podsumowanie

W niniejszym artykule przedstawiono zasady, na jakich przeprowadzono 10 rund porównań międzylaboratoryjnych w zakresie wzorcowania analizatorów wydechu w okresie od grudnia 2014 r. do października 2015 r. Ponadto omówione zostały rezultaty uzyskane przez laboratoria uczestniczące oraz przekazano informacje dodatkowe (w tym omówiono wyniki pomiarów gęstości) i przykładowe interpretacje.

Porównania obejmowały wzorcowanie analizatora Intox II EC/IR firmy Intoximeters Inc. w czterech punktach pomiarowych: 0,10 mg/l, 0,25 mg/l, 0,41 mg/l, 1,52 mg/l oraz potwierdzenie poprawności przygotowania wzorców ciekłych na podstawie pomiarów gęstości.

Osiem z dziesięciu laboratoriów uczestniczących w porównaniach uzyskało wszystkie wyniki zadowalające. Jedno laboratorium uzyskało po dwa wyniki zadowalające i dwa niezadowalające przy obu natężeniach przepływu, jedno trzy zadowalające i jeden niezadowalający. Te laboratoria powinny przeanalizować swoje procedury, wyposażenie i kompetencje personelu w celu identyfikacji przyczyn uzyskania wyników niezadowalających i wdrożenia niezbędnych działań korygujących. Laboratoria, które uzyskały rezultaty zadowalające potwierdziły deklarowaną niepewność. Uzyskały też możliwość weryfikacji i poprawienia swojej zdolności pomiarowej (casus Lab 4 w punkcie 1,52 mg/l).

We wszystkich punktach pomiarowych wartości średnich i median różnic  $D$  leżą w przedziale niepewności wartości przypisanej, ale są mniejsze od zera. Może to sugerować, że w porównaniu ze stanowiskiem GUM w niektórych symulatorach nie jest osiągnięta w trakcie pomiaru równowaga między fazą ciekłą i gazową lub też opory przepływu powodują obniżenie stężenia w generowanym wzorcu, stąd niższe od wartości odniesienia wyznaczone wartości błędów wskazań analizatora.

Wyniki uzyskane przez laboratoria uczestniczące nie wskazują na znaczącą zależność wyników wzorcowania od zastosowanej wartości strumienia objętości powietrza (16 l/min, 24 l/min). Niewielki spadek wartości różnicy  $D = x - X$ , następujący ze wzrostem wartości strumienia objętości powietrza, mieści się w granicach niepewności wartości przypisanej.

Wartości median  $\Delta c_{wz(c)}$ , wyznaczonych na podstawie pomiarów gęstości wody i wzorców ciekłych dla wszystkich stężeń, mieszczą się w granicach niepewności pomiaru gęstości w GUM i są bardzo bliskie zera. Pomiary te dają laboratorium wartość dodatnią, w postaci możliwości wykrycia błędów w przygotowaniu wzorców. Ograniczenie stanowi tu obecność innych zanieczyszczeń w wodzie użytej do sporządzenia wzorców ciekłych.

Przedstawiono wybrane przykłady analizy i interpretacji wyników. Celem ich przedstawienia jest pomoc laboratorium uczestniczącym w wykorzystaniu udziału w ILC w prawidłowym zidentyfikowaniu źródeł błędów i możliwości doskonalenia. Jednakże to po stronie laboratorium leży wyłączna odpowiedzialność za przeprowadzenie analizy wyniku porównań, zidentyfikowanie istniejących lub przewidzenie potencjalnych problemów oraz wyciągnięcie wniosków odnośnie niezbędnych działań dla zapewnienia miarodajności wyników pomiarów. Stąd, w żadnej mierze, przedstawione analizy i hipotezy nie mają na celu i nie mogą wyręczyć laboratoriów w tym zakresie.

Analiza korelacji wyników wzorcowania w czterech punktach pomiarowych daje informacje nt. odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej i stanowi dodatkowe potwierdzenie jakości wyników uzyskanych przez uczestnika w porównaniu. Szczegółowa analiza uzyskanych rezultatów powinna być przeprowadzana przez laboratoria uczestniczące także w przypadku uzyskania wyników zadowalających (casus Lab 10).

Cykl porównań zostanie powtórzony w terminie nie dłuższym niż cztery lata lub w przypadku takiej potrzeby zgłaszanej przez laboratoria, np. na skutek ubiegania się o akredytację nowych laboratoriów, czy powtórzenia uczestnictwa przez laboratoria, które uzyskały niezadowolające wyniki.

### Literatura

- [1] PN-EN ISO/IEC 17043:2011 Ocena zgodności. Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości.
- [2] PN-EN ISO/IEC 17025:2005+ A1:2007 Ocena zgodności. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
- [3] DRAFT 1 CD ISO/IEC 17025.
- [4] PN-EN ISO/IEC 17011:2006 Ocena zgodności. Wymagania ogólne dla jednostek akredytujących prowadzących akredytację jednostek oceniających zgodność.
- [5] ILAC P-9:6/2014 Polityka ILAC dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości.
- [6] EA-4/18:2010 Wytyczne dotyczące poziomu i częstości uczestnictwa w badaniach biegłości.
- [7] DA-05 Polityka dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości, PCA wyd. 5 z 17.11.2011.
- [8] a) Matras T., Tugi H., Polskie Centrum Akredytacji, PT/ILC w akredytacji jednostek oceniających zgodność. Stan obecny i perspektywy zmian, prezentowane na spotkaniu uczestników programów badań biegłości LGC Standards, Warszawa, 15.10.2015.  
b) Tugi H., Polskie Centrum Akredytacji, Badania biegłości (PT) i porównania międzylaboratoryjne (ILC) w działalności i w ocenie kompetencji akredytowanych laboratoriów badawczych, Konferencja Jakość w chemii analitycznej 7, Mory, 25-27.11.2015.
- [9] Ustawa z dnia 26 października 1982 r. o wychowaniu w trzeźwości i przeciwdziałaniu alkoholizmowi, z późn. zm, tekst jednolity Dz. U. z 2012 r. poz. 1356.
- [10] Ustawa z dnia 6 czerwca 1997 r. Kodeks karny, Dz. U. z 1997 r. Nr 88, poz. 553 z późn. zm.
- [11] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody, Dz.U. z 2006 r. Nr 106, poz. 716.
- [12] Dubowski K.M., Breath-Alcohol Simulators: Scientific Basis and Actual Performance, J. Anal. Toxicol., vol. 3, no. 5, s. 177–182, 1979.
- [13] OIML R126:2012, International Recommendations. Evidential breath analyzers.
- [14] EA-4/02 M: 2013 Wyznaczanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu.
- [15] Czermiński J. B., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A., Metody statystyczne dla chemików, PWN, 1986.