

Jednorodność i stabilność certyfikowanych materiałów odniesienia na przykładzie ciekłego wzorca gęstości

Hemogeneity and stability assessment of certified reference materials on the example of the liquid density standard

Ewa Malejczyk
Główny Urząd Miar

Do produkcji certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) stosuje się substancje o dostatecznej jednorodności i stabilności. Ocenę jednorodności i stabilności oraz wyznaczenie charakterystyki metrologicznej wzorca wraz z niepewnością wartości wielkości certyfikowanej prowadzi się zgodnie z zaleceniami Normy PN-EN ISO 17034 oraz Przewodnika PKN-ISO Guide 35. Na przykładzie wybranego materiału odniesienia omówiono postępowanie podczas procesu badania jednorodności i stabilności. Do opracowania wyników wykorzystano analizę istotności statystycznej współczynnika nachylenia zależności liniowej dopasowanej do danych pomiarowych oraz metodę dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji, którą zastosowano w celu wyznaczenia składowych niepewności, związanych z jednorodnością i stabilnością materiału.

A candidate material for the production of certified reference materials (CRM) should be sufficiently homogeneous and stable. General requirements and more specific guidance for assessment of homogeneity, stability, characterization and uncertainty evaluation are provided in ISO Standard 17034 and ISO Guide 35. This article provides a detailed case study of homogeneity and stability assessment. Two statistical methods has been selected to analyze experimental data. One of them is linear regression analysis used to test statistical significance of the linear trend. The other method is two-way nested analysis of variance used to estimate a combined uncertainty consisting of the between-unit and within-unit heterogeneity contributions.

Słowa kluczowe: certyfikowane materiały odniesienia, ciekłe wzorce gęstości, jednorodność, stabilność
Keywords: certified reference materials, liquid density standard, homogeneity, stability

Wstęp

Produkcja materiałów odniesienia jest jednym z kluczowych elementów, mających na celu zapewnienie spójności pomiarowej i miarodajności wyników badań w laboratoriach na całym świecie. Materiały odniesienia wykorzystywane są między innymi do wzorcowania przyrządów pomiarowych, sterowania jakością wyników badań i pomiarów, walidacji metod pomiarowych. Proces certyfikacji materiału odniesienia polega na wyznaczeniu jego charakterystyki metrologicznej oraz wystawieniu certyfikatu, który zawiera informacje o wartości wielkości certyfikowanej wraz z towarzyszącą jej niepewnością, a także o dacie ważności oraz spójności pomiarowej [1, 2, 3].

Producenci certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) zobowiązani są postępować zgodnie z wymaganiami Normy PN-EN ISO 17034 [1], która przedstawia ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów

materiałów odniesienia. Norma ta odwołuje się do Przewodnika PKN-ISO Guide 35 [2], w którym przedstawiono dodatkowe wytyczne dotyczące sposobu prowadzenia badań jednorodności i stabilności.

W pracy przedstawiono szczegółowy schemat postępowania podczas badania jednorodności i stabilności certyfikowanych materiałów odniesienia – ciekłych wzorców gęstości wraz z interpretacją uzyskanych wyników. Do badań wybrano jeden z produkowanych od lat w Głównym Urzędzie Miar ciekłych wzorców gęstości – n-heksan.

Jednorodność i stabilność według zaleceń Przewodnika PKN-ISO Guide 35

Jednorodność i stabilność są podstawowymi parametrami, na podstawie których można ocenić przydatność substancji do produkcji CRM. CRM wytwarza się zazwyczaj jako partię materiału, podzieloną i spakowaną do mniejszych opakowań (np. buteleczek, ampułek, fiolek). Tak przygotowany materiał powinien charakteryzować się jednorodnością między opakowaniami oraz wewnątrz opakowań, a także stabilnością przez cały okres istnienia partii.

Analizę jednorodności między opakowaniami wykonuje się w celu potwierdzenia, że wartość wielkości certyfikowanej wzorca we wszystkich opakowaniach w danej partii materiału jest jednakowa w zakresie niepewności, deklarowanej w świadectwie materiału odniesienia. Oznacza to, że wartość wielkości certyfikowanej, wyznaczona dla jednego opakowania, może być przypisana każdemu opakowaniu w partii.

Analizę jednorodności wewnątrz pojedynczego opakowania przeprowadza się wtedy, gdy z opakowania można pobrać więcej niż jedną próbkę.

W przypadku oceny stabilności bada się stabilność długo- oraz krótkoterminową. Analiza stabilności długoterminowej ma na celu potwierdzenie, że wzorzec zachowuje wartość wielkości certyfikowanej w zakresie niepewności, deklarowanej w świadectwie materiału odniesienia przez cały okres ważności wzorca. Ocenę stabilności krótkoterminowej wykonuje się w celu sprawdzenia, czy CRM jest stabilny w warunkach, na które może być narażony podczas transportu od producenta do laboratorium klienta, a które mogą znacznie różnić się od warunków przechowywania panujących w laboratorium.

Ciekłe wzorce gęstości w Głównym Urzędzie Miar

Certyfikowane materiały odniesienia – ciekłe wzorce gęstości wytwarza się w Głównym Urzędzie Miar od ponad 50 lat [4, 5]. Obecnie wytwarza się 11 ciekłych wzorców gęstości w zakresie gęstości od 700 kg/m³ do 1600 kg/m³, w tym n-heksan (tab. 1).

Tab. 1. Wzorce gęstości wytwarzane w Pracowni Fizykochemii w Głównym Urzędzie Miar [4]

Numer katalogowy GUM	Wzorzec	Nominalna wartość gęstości w temperaturze 20 °C
1.1	n-Heksan	659 kg/m ³
1.2	n-Heptan	683 kg/m ³
1.3	l-zooktan	691 kg/m ³

Numer katalogowy GUM	Wzorzec	Nominalna wartość gęstości w temperaturze 20 °C
1.4	n-Nonan	717 kg/m ³
1.5	n-Oktan	702 kg/m ³
1.6	Metylocykloheksan	769 kg/m ³
1.7	Cykloheksan	778 kg/m ³
1.8	Toluen	866 kg/m ³
1.9	Chlorobenzen	1106 kg/m ³
1.10	2,4-Dichlorotoluen	1249 kg/m ³
1.11	Tetrachloroetylen	1623 kg/m ³

Wartości gęstości wzorców, podawane w świadectwach materiału odniesienia Głównego Urzędu Miar, odniesione są do państwowego wzorca jednostki miary gęstości, który zapewnia spójność pomiarową z Międzynarodowym Układem Jednostek Miar SI [6].

Ciekłe wzorce gęstości wykorzystuje się głównie do sprawdzania i wzorcowania gęstościomierzy oscylacyjnych.

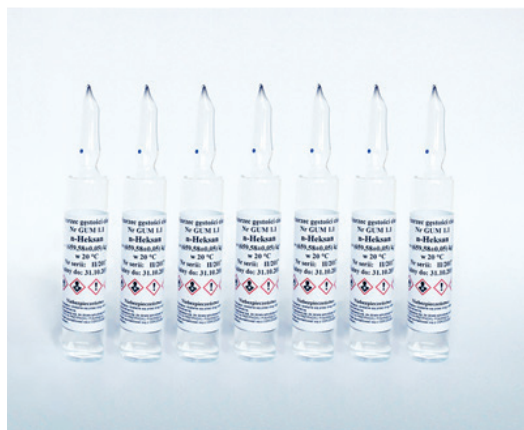
Konfekcjonowanie wzorców w ampułkach

Wzorce gęstości, wytwarzane w Głównym Urzędzie Miar, konfekcjonuje się w czystych, zatopionych ampułkach, wykonanych ze szkła o wysokiej odporności hydrolytycznej (rys. 1).

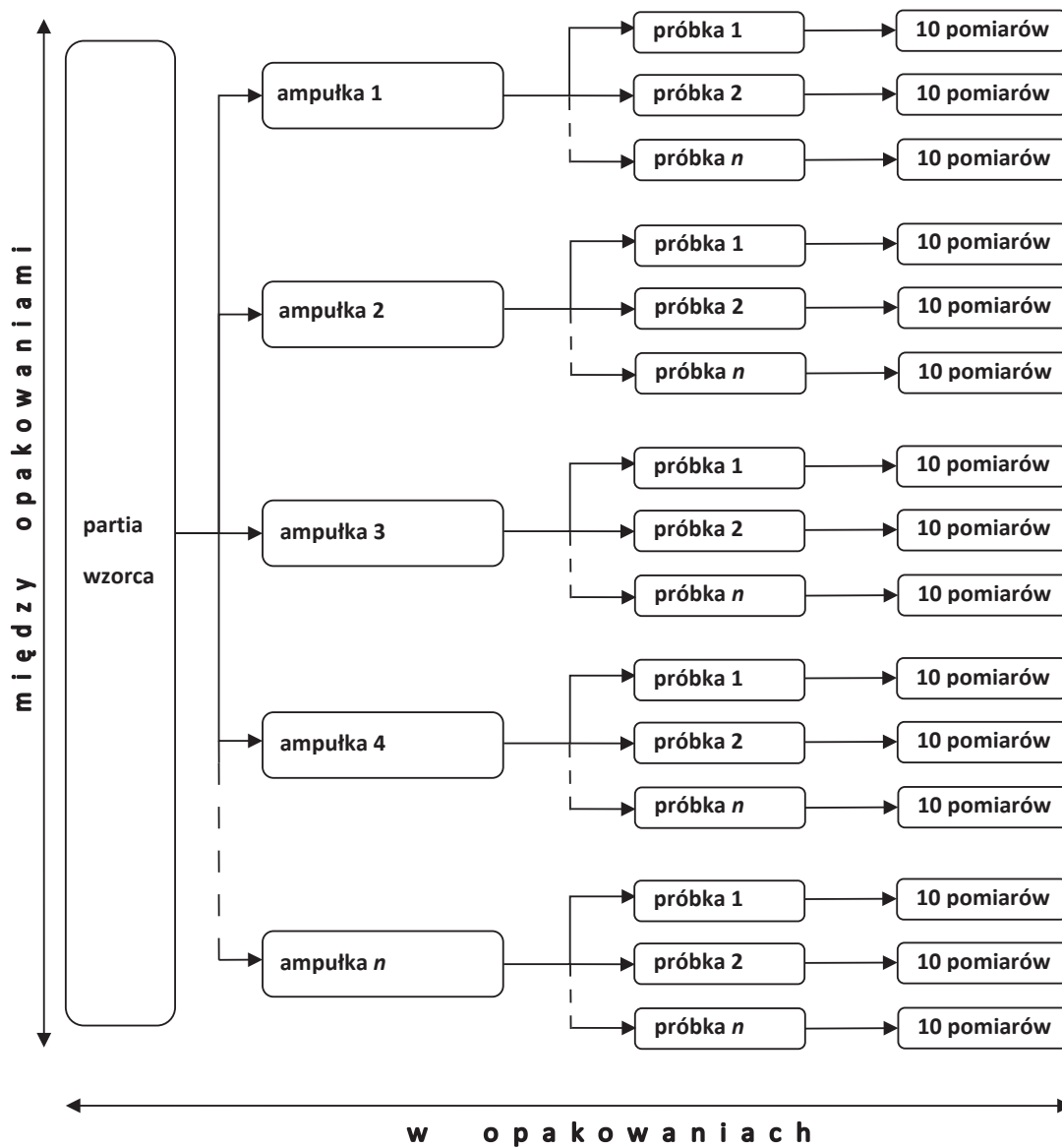
Wzorzec z opakowania zbiorczego dzieli się na mniejsze porcje, przelewa i zatapia w ampułkach. Ampułki przechowuje się w miejscu bez dostępu światła, zabezpieczone przed uszkodzeniem [7].

Schemat pobierania próbek

W celu przeprowadzenia analizy jednorodności oraz stabilności materiału odniesienia z badanej partii materiału wybrano reprezentatywny zestaw ampułek, z każdej ampułki pobrano komplet próbek do gęstościomierza i dla każdej próbki dokonano 10-krotnego pomiaru wartości gęstości, tak jak pokazano schematycznie na rys. 2. Przy badaniu jednorodności pomiary dla wszystkich ampułek wykonano w ciągu jednego dnia. W przypadku analizy stabilności procedura pobierania próbek wyglądała analogicznie, natomiast kolejne ampułki były mierzone w określonych odstępach czasowych.



■ Rys. 1. Wzorec gęstości konfekcjonowany w ampułkach



■ Rys. 2. Schemat pobierania próbek

Metoda pomiarowa

Pomiary gęstości przeprowadzono w temperaturze 20 °C za pomocą wzorcowego gęstościomierza oscylacyjnego typu DMA 5000 zgodnie z „Instrukcją wzorcowania – Wyznaczanie gęstości cieczy na stanowisku gęstościomierzy oscylacyjnych” [8].

Obliczenia wykonano za pomocą arkusza kalkulacyjnego Excel z wykorzystaniem dostępnych formuł i narzędzi. Opracowany do celów niniejszej pracy arkusz kalkulacyjny zwalidowano poprzez wykonanie obliczeń powtórnie za pomocą odrębnie wprowadzonych wzorów podstawowych. W przypadku obliczeń wykonanych z użyciem dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji dodatkowo przeprowadzono walidację, wykorzystując przykład ze strony internetowej NIST (National Institute of Standards and Technology), w którym przedstawiono dane pomiarowe oraz wykonaną na ich podstawie tabelę dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji (two-way nested analysis of variance) [9]. Dane pomiarowe poddano obliczeniom

Tab. 2. Numery ampułek wybranych do oceny jednorodności partii n-heksanu

Numer pomiaru	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Numer ampułki	5	23	46	62	84	12	36	53	75	91

Tab. 3. Numery ampułek wybranych do oceny jednorodności partii n-heksanu

		Ampułki									
		5	23	46	62	84	12	36	53	75	91
Próbka 1	1	0,659 718	0,659 718	0,659 716	0,659 715	0,659 715	0,659 719	0,659 715	0,659 715	0,659 716	0,659 715
	2	0,659 718	0,659 717	0,659 717	0,659 715	0,659 717	0,659 718	0,659 715	0,659 714	0,659 716	0,659 715
	3	0,659 718	0,659 717	0,659 717	0,659 715	0,659 717	0,659 718	0,659 715	0,659 714	0,659 716	0,659 715
	4	0,659 718	0,659 718	0,659 717	0,659 715	0,659 717	0,659 718	0,659 715	0,659 715	0,659 718	0,659 715
	5	0,659 718	0,659 718	0,659 718	0,659 715	0,659 717	0,659 719	0,659 715	0,659 715	0,659 717	0,659 715
	6	0,659 717	0,659 718	0,659 718	0,659 716	0,659 717	0,659 719	0,659 719	0,659 717	0,659 719	0,659 718
	7	0,659 717	0,659 718	0,659 718	0,659 715	0,659 718	0,659 719	0,659 718	0,659 717	0,659 719	0,659 718
	8	0,659 719	0,659 718	0,659 719	0,659 714	0,659 718	0,659 719	0,659 717	0,659 717	0,659 718	0,659 717
	9	0,659 718	0,659 718	0,659 717	0,659 717	0,659 718	0,659 719	0,659 717	0,659 716	0,659 718	0,659 717
	10	0,659 719	0,659 718	0,659 718	0,659 716	0,659 718	0,659 719	0,659 717	0,659 717	0,659 717	0,659 718
Próbka 2	1	0,659 720	0,659 717	0,659 716	0,659 716	0,659 717	0,659 719	0,659 715	0,659 715	0,659 716	0,659 716
	2	0,659 723	0,659 716	0,659 716	0,659 716	0,659 716	0,659 717	0,659 715	0,659 717	0,659 716	0,659 716
	3	0,659 723	0,659 716	0,659 717	0,659 716	0,659 717	0,659 719	0,659 715	0,659 716	0,659 717	0,659 716
	4	0,659 723	0,659 716	0,659 716	0,659 717	0,659 718	0,659 718	0,659 715	0,659 716	0,659 716	0,659 716
	5	0,659 724	0,659 715	0,659 717	0,659 716	0,659 719	0,659 719	0,659 715	0,659 715	0,659 716	0,659 716
	6	0,659 724	0,659 717	0,659 717	0,659 716	0,659 718	0,659 720	0,659 718	0,659 719	0,659 717	0,659 718
	7	0,659 724	0,659 717	0,659 718	0,659 716	0,659 719	0,659 719	0,659 718	0,659 719	0,659 718	0,659 717
	8	0,659 724	0,659 718	0,659 718	0,659 716	0,659 719	0,659 719	0,659 717	0,659 719	0,659 717	0,659 717
	9	0,659 724	0,659 718	0,659 716	0,659 717	0,659 719	0,659 720	0,659 719	0,659 719	0,659 718	0,659 718
	10	0,659 721	0,659 718	0,659 717	0,659 717	0,659 719	0,659 720	0,659 719	0,659 719	0,659 719	0,659 718

w walidowanym arkuszu i otrzymano takie same wyniki, jakie udostępnił NIST.

Niepewność CRM

Niepewność wartości wielkości certyfikowanej u_{CRM} jest kombinacją wielu składowych [2]. Niepewność ta może być wyrażona następującym równaniem:

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{stab}^2} \quad (1)$$

gdzie:

u_{char} – niepewność standardowa związana z wyznaczeniem charakterystyki metrologicznej,

u_{hom} – niepewność standardowa związana z jednorodnością partii materiału,

u_{stab} – niepewność standardowa związana ze stabilnością partii materiału.

Niejednorodność i niestabilność materiału mogą wnosić istotny wkład do niepewności wartości wielkości certyfikowanej, a wielkość tego wkładu decyduje o przydatności materiału odniesienia.

W kolejnych rozdziałach niniejszej pracy dokonano statystycznej oceny jednorodności i stabilności partii n-heksanu oraz oszacowano ich udział w całkowitej niepewności odtwarzanej przez n-heksan wartości gęstości.

		Ampułki									
		5	23	46	62	84	12	36	53	75	91
Próbka 3	1	0,659 720	0,659 716	0,659 717	0,659 718	0,659 717	0,659 718	0,659 716	0,659 715	0,659 715	0,659 716
	2	0,659 720	0,659 717	0,659 717	0,659 718	0,659 716	0,659 718	0,659 717	0,659 715	0,659 717	0,659 716
	3	0,659 720	0,659 717	0,659 716	0,659 718	0,659 717	0,659 718	0,659 717	0,659 715	0,659 717	0,659 718
	4	0,659 721	0,659 718	0,659 717	0,659 719	0,659 717	0,659 718	0,659 717	0,659 716	0,659 716	0,659 717
	5	0,659 721	0,659 717	0,659 716	0,659 718	0,659 718	0,659 719	0,659 717	0,659 717	0,659 716	0,659 717
	6	0,659 721	0,659 719	0,659 717	0,659 718	0,659 718	0,659 719	0,659 719	0,659 717	0,659 718	0,659 719
	7	0,659 722	0,659 719	0,659 718	0,659 718	0,659 718	0,659 720	0,659 719	0,659 718	0,659 716	0,659 719
	8	0,659 720	0,659 718	0,659 718	0,659 718	0,659 718	0,659 720	0,659 719	0,659 719	0,659 718	0,659 719
	9	0,659 722	0,659 719	0,659 719	0,659 718	0,659 719	0,659 720	0,659 719	0,659 719	0,659 718	0,659 719
	10	0,659 721	0,659 719	0,659 718	0,659 718	0,659 718	0,659 720	0,659 718	0,659 719	0,659 718	0,659 719

Analiza jednorodności

Niepewność składowa u_{hom} , związana z jednorodnością partii materiału, może być rozłożona na dwa komponenty:

$$u_{\text{hom}} = \sqrt{u_{\text{bb}}^2 + u_{\text{wb}}^2} \quad (2)$$

gdzie:

u_{bb} – niepewność standardowa związana z jednorodnością między ampułkami,

u_{wb} – niepewność standardowa związana z jednorodnością wewnątrz ampułki.

Wybór próbek

Do analizy jednorodności między ampułkami wybrano reprezentatywny zestaw 10 ampułek, stanowiący 10 % omawianej partii (zgodnie z zaleceniem Przewodnika [2]). Wybór ampułek przeprowadzono w następujący sposób: partię materiału podzielono na 10 równych części według lokalizacji w opakowaniu zbiorczym, a następnie z każdej części wybrano losowo jedną ampułkę. Minimalną liczbę próbek, pobraną z każdej ampułki, oszacowano na podstawie mocy testu przy poziomie ufności 95 %.

Liczbę ampułek do analizy jednorodności wewnątrz pojedynczej ampułki oraz liczbę próbek z każdej ampułki należy wybrać w taki sposób, aby uzyskać co najmniej 5 stopni swobody podczas opracowywania wyników [2]. Ponieważ z jednej ampułki ze wzorcem gęstości można pobrać nie więcej niż 5 próbek, co daje jedynie 4 stopnie swobody, należało zwiększyć liczbę ampułek. Ostatecznie eksperyment przeprowadzono, wykorzystując te same dane pomiarowe, które posłużyły do oceny jednorodności między ampułkami.

Do badania jednorodności z badanej partii wybrano 10 ampułek, z każdej ampułki pobrano po 3 próbki i dla każdej próbki dokonano 10-krotnego pomiaru wartości gęstości, tak jak pokazano schematycznie na rys. 2.

Do opracowania wyników wykorzystano metodę dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji, która

posłużyła do oszacowania składowych niepewności związanych z jednorodnością między ampułkami oraz z jednorodnością wewnątrz ampułki.

Sposób przeprowadzenia pomiarów

Analiza jednorodności między ampułkami ma na celu dostarczenie informacji na temat różnic gęstości, wynikających z niejednorodności partii materiału, ale także na temat możliwych trendów wynikających z procesu zamykania ampułek, które mogą być przyczyną niejednorodności. Ampułki powinny być mierzone w innej kolejności niż ich kolejność w partii materiału. Takie podejście umożliwia zidentyfikowanie ewentualnego trendu, związanego z dryfem przyrządu pomiarowego podczas wykonywania pomiarów, a w przypadku istnienia takiego trendu, zastosowanie poprawki w celu wyeliminowania jego wpływu na wyniki pomiarowe.

Z badanej partii materiału wylosowano ampułki o numerach: 5, 12, 23, 36, 46, 53, 62, 75, 84, 91. W tab. 2 podano kolejność, w jakiej ampułki zostały zmierzone.

Pomiary do analizy jednorodności zostały wykonane w warunkach powtarzalności: w ciągu jednego dnia, przez jednego operatora oraz z użyciem jednego gęstościomierza oscylacyjnego.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tab. 3.

Opracowanie wyników pomiarów

Wyniki pomiarów gęstości dla poszczególnych ampułek w kolejności wykonywania pomiarów przedstawiono na wykresie (rys. 3). Na wykresie widać, że wyniki układają się w sposób losowy (wyjątek może stanowić pierwszy pomiar).

W celu potwierdzenia losowego charakteru rozrzutu wartości zmierzonej cechy przeprowadzono analizę istotności statystycznej współczynnika nachylenia zależności liniowej dopasowanej do danych pomiarowych [10].

Zależność liniową opisuje równanie

$$y_i = b_1 x_i + b_0 + \varepsilon \quad (3)$$

Tab. 4. Dwuczynnikowa zagnieżdżona analiza wariancji [9]

Źródło zmienności	Sumy kwadratów	Stopnie swobody	Średnie kwadraty	F
Czynnik A	$SSA = bn \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i - \bar{y})^2$	$a - 1$	$MSA = \frac{SSA}{a - 1}$	$F = \frac{MSA}{MSB}$
Czynnik B (czynnik A)	$SSB = n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$a(b - 1)$	$MSB = \frac{SSB}{a(b - 1)}$	$F = \frac{MSB}{MSE}$
W obrębie podgrup	$SSE = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2$	$ab(n - 1)$	$MSE = \frac{SSE}{ab(n - 1)}$	
Ogólna	$SST = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y})^2$	$abn - 1$		

gdzie:

- y_i – wartość gęstości materiału w ampułce,
- b_1 – współczynnik nachylenia prostej,
- b_0 – wartość przecięcia prostej z osią y ,
- ε – powtarzalność (błędy losowe).

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x} \quad (5)$$

gdzie a to liczba ampułek, ($a = 10$)

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^a x_i}{a} \quad (6)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^a y_i}{a} \quad (7)$$

Dryf przyrządu pomiarowego

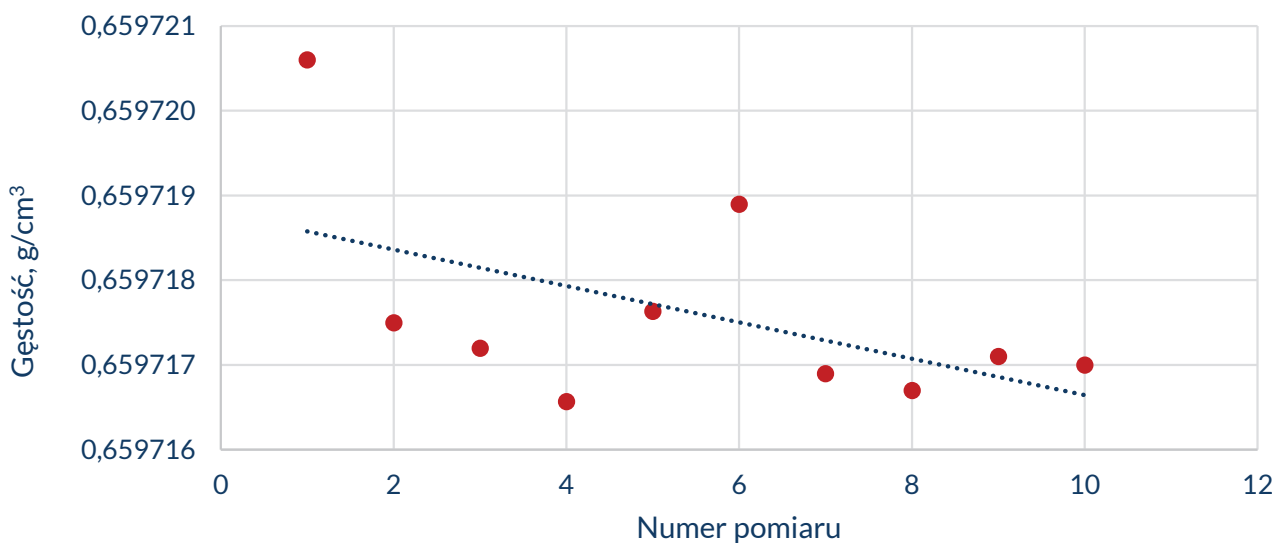
W przypadku analizy trendu związanego z dryfem gęstościomierza x_i oznacza numer pomiaru (tab. 2).

Wartości współczynników b_1 i b_0 wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów, w wariancie regresji liniowej zwykłej, stosując równania:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^a (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^a (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

Odchylenie standardowe współczynnika nachylenia s_{b_1} obliczono za pomocą równania:

$$s_{b_1} = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^a (x_i - \bar{x})^2}} \quad (8)$$



Rys. 3. Wykres wartości gęstości dla ampułek zgodnie z kolejnością wykonywania pomiarów

Tab. 5. Wyniki dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji dla n-heksanu

Źródło zmienności	Sumy kwadratów	Stopnie swobody	Średnie kwadraty	F	F _{kryt}
Ampułka	$4,15 \times 10^{-10}$	9	$4,61 \times 10^{-11}$	4,12	2,39
Próbka (ampułka)	$2,24 \times 10^{-10}$	20	$1,12 \times 10^{-11}$	9,31	1,61
W obrębie	$3,25 \times 10^{-10}$	270	$1,20 \times 10^{-12}$		
Razem	$9,63 \times 10^{-10}$	299			

gdzie:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^a (y_i - b_1 x_i - b_0)^2}{a-2}} \quad (9)$$

Otrzymano następujące wartości współczynnika b_1 i jego odchylenia standardowego s_{b_1} :

$$b_1 = -2,15 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3 \text{ oraz } s_{b_1} = 1,23 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3.$$

Następnie postawiono hipotezę zerową H_0 zakładającą, że obserwowane nachylenie krzywej nie jest istotne przy prawdopodobieństwie 95 %, wobec hipotezy alternatywnej H_a zakładającej, że obserwowane nachylenie jest istotne:

$$H_0: b_1 = 0$$

$$H_a: b_1 \neq 0$$

Wartość statystyki $t = 1,74$ wyznaczono za pomocą równania:

$$t = \frac{|b_1|}{s_{b_1}} \quad (10)$$

Wartość krytyczna $t_{kryt} = 2,31$ została odczytana z tabeli rozkładu t -Studenta (wariant dwustronny testu) dla 8 stopni swobody i poziomu ufności 95 %.

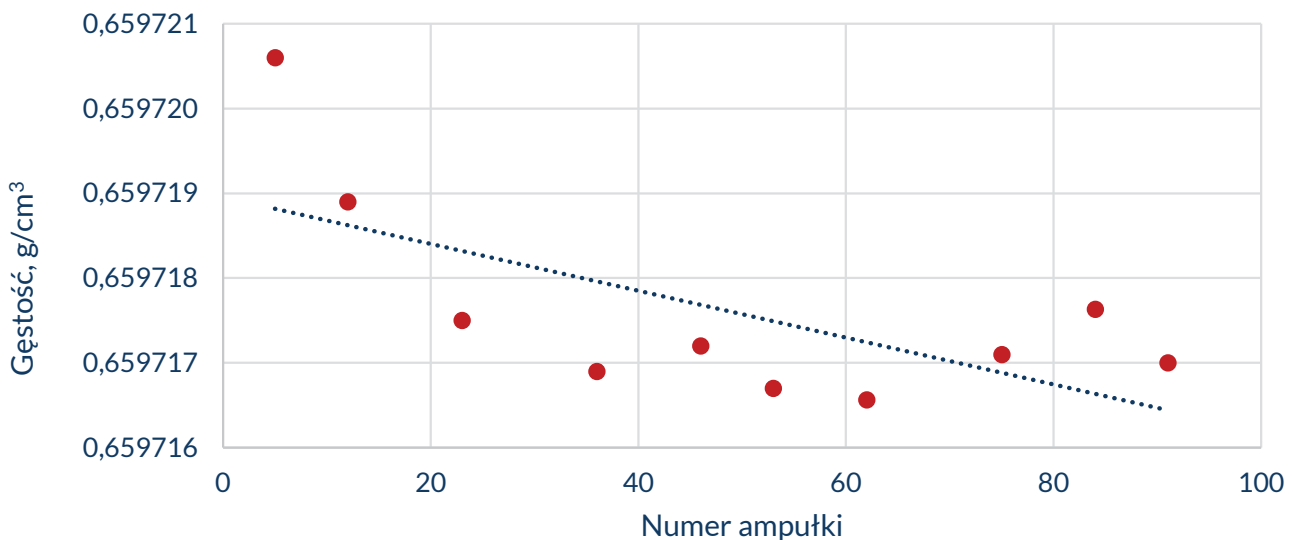
Obszar odrzucenia stanowią przedziały:

$$(-\infty, -t_{kryt}) \cup (t_{kryt}, \infty)$$

Wartość statystyki t znajduje się poza obszarem odrzucenia, więc brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej. Na tej podstawie dalszą analizę jednorodności wykonano dla wyników niewykazujących trendu związanego z dryfem gęstościomierza. Istnienie dryfu przyrządu pomiarowego z reguły powoduje zawyżenie wariancji związanej ze zróżnicowaniem wyników, dlatego w przypadku jego istnienia dalsza analiza byłaby bardziej złożona i wymagałaby uwzględnienia odpowiedniej poprawki.

Trend związany z procesem konfekcjonowania

Naniesienie na wykres wartości gęstości dla ampułek w kolejności ich zamykania pozwala wizualnie ocenić, czy proces konfekcjonowania miał wpływ na jednorodność między ampułkami. Analizując wykres na rys. 4,



■ Rys. 4. Wykres wartości gęstości dla ampułek zgodnie z kolejnością w partii materiału

Tab. 6. Dane pomiarowe do oceny stabilności długoterminowej n-heksanu

Data pomiaru	Wartość średnia gęstości n-heksanu kg/m ³
17.12.2010	659,577
27.07.2011	659,579
05.07.2012	659,585
25.10.2013	659,572
23.01.2014	659,580
28.01.2015	659,578
07.04.2015	659,580
28.08.2015	659,583
28.08.2015	659,584
10.06.2016	659,584
14.06.2016	659,583
07.09.2016	659,584
07.09.2016	659,583
26.07.2017	659,579

przedstawiający graficzną interpretację danych pomiarowych dla tak uszeregowanych ampułek, należy stwierdzić, że w początkowej fazie konfekcjonowania istnieje trend, który może być przyczyną niejednorodności partii materiału.

Istotność tego trendu sprawdzono, dopasowując model liniowy do danych pomiarowych, a następnie przeprowadzając test statystyczny na zachodzenie liniowego związku. Analogicznie, jak poprzednio, zależność liniową opisuje równanie (3). W przypadku analizy trendu, związanego z konfekcjonowaniem, x_i oznacza numer ampułki (tab. 2) w partii materiału.

Wartość współczynnika nachylenia prostej b_1 wyznaczono za pomocą równania (4), natomiast odchylenie standardowe współczynnika nachylenia s_{b_1} obliczono przy użyciu równania (8), otrzymując następujące wartości: $b_1 = -2,76 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^3$ i $s_{b_1} = 1,10 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^3$. Następnie postawiono hipotezy:

$$H_0: b_1 = 0$$

$$H_a: b_1 \neq 0$$

Wartość statystyki t , wyznaczona na podstawie równania (10), w tym przypadku wynosi 2,52, a wartość krytyczna $t_{kryt} = 2,31$ (dla 8 stopni swobody i poziomu ufności 95 %).

Ponieważ wartość statystyki t znajduje się w obszarze odrzucenia, odrzucono hipotezę zerową i przyjęto, że wyniki pomiarów wykazują istnienie trendu w miarę przebiegu procesu zamykania ampułek.

Należy pamiętać, że analiza trendu nie jest źródłem informacji na temat funkcyjnej postaci zmiany wartości certyfikowanej w partii materiału, ponieważ zmiana ta niekoniecznie musi być liniowa. Analizę trendu wykonuje się w celu stwierdzenia, czy w partii materiału istnieje tendencja do jednokierunkowej (rosnącej lub malejącej) zmiany wartości certyfikowanej w miarę postępu procesu konfekcjonowania.

Istnienie trendu związanego z procesem konfekcjonowania nie oznacza, że materiał nie nadaje się do użytku. Może on nadal być użyteczny, jeśli obserwowany trend jest uwzględniony w niepewności wartości certyfikowanej, a wielkość tej niepewności jest nadal akceptowalna z punktu widzenia użyteczności materiału odniesienia.

Szacowanie niepewności związanej z jednorodnością

Czynnikami różnicującymi uzyskane wyniki pomiarów gęstości (tab. 3) są:

- czynnik A (ampułka),
- czynnik B (próbka), zagnieżdżony w obrębie czynnika A (ampułka),
- powtarzalność (błędy losowe).

Zmienność uzyskanych wyników opisuje równanie:

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_{j(i)} + \varepsilon_{ijk} \quad (11)$$

Tab. 7. Dane pomiarowe do oceny stabilności krótkoterminowej n-heksanu

Czynnik	Gęstość n-heksanu g/cm ³			
	0 dni	po 5 dniach	po 12 dniach	po 19 dniach
naświetlenie	0,659 718	0,659 715	0,659 722	0,659 717
temp. 40 °C	0,659 718	0,659 716	0,659 721	0,659 719
temp. 5 °C	0,659 718	0,659 716	0,659 719	0,659 718
poniżej 0 °C	0,659 718	0,659 717	0,659 724	0,659 718

gdzie:

μ – wartość prawdziwa,
 α_i – wartość zmierzona zróżnicowana efektem czynnika A,
 $\beta_{j(i)}$ – wartość zmierzona zróżnicowana efektem czynnika B zagnieżdżonego w obrębie czynnika A,
 ε_{ijk} – składnik losowy związany z wpływem działania przyczyn przypadkowych.

Do zbadania istotności różnic między ampułkami oraz między próbkami zagnieżdżonymi w obrębie ampułek wykorzystano metodę dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji.

W analizie wariancji rozproszenie wszystkich wyników wyrażone jest jako ogólna suma kwadratów i oznaczone symbolem SST [9]. Ogólną sumę kwadratów SST można rozłożyć na kilka składowych opisujących rozproszenie wyników na poszczególnych poziomach czynników A i B oraz wynikające z przyczyn losowych:

$$SST = SSA + SSB + SSE \quad (12)$$

gdzie:

SST – ogólna suma kwadratów,
 SSA – rozproszenie średnich, uzyskanych dla poszczególnych poziomów czynnika A, wokół średniej ogólnej ze wszystkich wyników,
 SSB – rozproszenie średnich, uzyskanych dla poszczególnych poziomów czynnika A i czynnika B, wokół średnich uzyskanych na poszczególnych poziomach czynnika A,
 SSE – rozproszenie wyników w obrębie podgrup (wyraża zmienność losową).

Podział ogólnej sumy kwadratów na powyższe składowe pozwala na odseparowanie od siebie poszczególnych oddziaływań, które wnoszą wkład do niepewności CRM.

Wyrażenia na poszczególne sumy kwadratów oraz średnie kwadraty podano w tab. 4, gdzie:

a – liczba wszystkich poziomów czynnika A (liczba ampułek), $a = 10$,

b – liczba wszystkich poziomów czynnika B (liczba próbek z pojedynczej ampułki), $b = 13$,

n – liczba wyników dla danego i -tego poziomu czynnika A i j -tego poziomu czynnika B (liczba pomiarów dla pojedynczej próbki), $n = 10$,

\bar{y} – średnia ogólna,

\bar{y}_{ij} – średnia w obrębie i -tego poziomu czynnika A i j -tego poziomu czynnika B,

\bar{y}_i – średnia w obrębie i -tego poziomu czynnika A,

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}}{abn} \quad (13)$$

$$\bar{y}_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^n y_{ijk}}{n} \quad (14)$$

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk}}{bn} \quad (15)$$

W przypadku nierównolicznych serii pomiarów dla kolejnych poziomów czynnika (np. gdy odrzuci się wyniki pomiarów obarczone błędami grubymi i otrzyma się różną liczbę pomiarów w poszczególnych próbkach lub różną liczbę próbek w poszczególnych ampułkach) stosuje się analizę wariancji w układzie nie zrównoważonym, gdzie wzory przybierają bardziej złożoną postać [11].

W tab. 5 przedstawiono wartości parametrów dwuczynnikowej zagnieżdżonej analizy wariancji uzyskane dla n-heksanu (tab. 3).

Istotność różnic między średnimi gęstościami w ampułkach oraz między średnimi gęstościami w próbkach, zagnieżdżonych w obrębie ampułek, zbadano za pomocą dwóch testów statystycznych. W pierwszym teście postawiono hipotezy zerową i alternatywną:

$$H_0: \alpha_1 = \alpha_2 = \dots = \alpha_i = \dots = \alpha_a = 0,$$

$$H_a: \text{nie wszystkie } \alpha_i = 0.$$

Obszar odrzucenia: (F_{kryt}, ∞) (wartość $F_{kryt} = 2,39$ odczytano z tablic rozkładu F -Snedecora dla poziomu ufności 95 %).

Ponieważ wartość statystyki $F = 4,12$, wyznaczona na poziomie zróżnicowania wyników ze względu na ampułki, znajduje się w obszarze odrzucenia, więc średnie gęstości we wszystkich ampułkach nie są równe. Istnieją ampułki,

Tab. 8. Wartości współczynników i ich odchyłeń dla grup ampułek narażonych na działanie poszczególnych czynników

Czynnik	naświetlenie	temp. 40 °C	temp. 5 °C	poniżej 0 °C
$b_1/$ (g/cm ³)	$6,80 \times 10^{-8}$	$1,31 \times 10^{-7}$	$5,34 \times 10^{-8}$	$1,07 \times 10^{-7}$
$s_{b_1/}$ (g/cm ³)	$2,47 \times 10^{-7}$	$1,52 \times 10^{-7}$	$1,01 \times 10^{-7}$	$2,63 \times 10^{-7}$

Tab. 9. Wartości statystyk t dla grup ampułek narażonych na działanie poszczególnych czynników

Czynnik	naświetlenie	temp. 40 °C	temp. 5 °C	poniżej 0 °C
t	0,28	0,86	0,53	0,41

Tab. 10. Budżet niepewności

	u_{char}	0,000 010 g/cm ³
u_{hom}	u_{bb}	0,000 001 g/cm ³
	u_{wb}	0,000 001 g/cm ³
u_{stab}	u_{lts}	0,000 001 g/cm ³
	u_{sts}	–

w których wartość gęstości wzorca różni się istotnie od pozostałych, o czym wiadomo już z analizy trendu, związanej z konfekcjonowaniem. Materiał nie jest jednorodny.

W celu zbadania istotności różnic między próbkami, zagnieżdżonymi w obrębie ampułek, postawiono hipotezy:

$$H_0: \beta_{j(i)} = 0 \text{ dla wszystkich } i = 1, \dots, a \text{ oraz } j = 1, \dots, b$$

$$H_a: \text{nie wszystkie } \beta_{j(i)} = 0.$$

Obszar odrzucenia: (F_{kryt}, ∞) (wartość $F_{kryt} = 1,61$ odczytano z tablic rozkładu F -Snedecora dla poziomu ufności 95 %).

Ponieważ wartość statystyki $F = 9,31$, wyznaczona na poziomie zróżnicowania wyników ze względu na próbki zagnieżdżone w obrębie ampułek, znajduje się w obszarze odrzucenia, więc materiał nie jest jednorodny wewnątrz ampułek.

W oparciu o dane w tab. 5 obliczono za pomocą równania (16) niepewność standardową u_{bb} , związaną z niejednorodnością między ampułkami:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MSA - MSB}{bn}} \quad (16)$$

Niepewność ta wynosi: $u_{bb} = 0,000 001$ g/cm³.

W oparciu o dane w tab. 5 obliczono za pomocą równania (17) niepewność standardową u_{wb} , związaną z niejednorodnością wewnątrz ampułki:

$$u_{wb} = \sqrt{\frac{MSB - MSE}{n}} \quad (17)$$

Niepewność ta wynosi: $u_{wb} = 0,000 001$ g/cm³.

Niepewność związana z jednorodnością n-heksanu

Składowa niepewności, związana z jednorodnością n-heksanu, oszacowana za pomocą równania (2), wynosi: $u_{hom} = 0,000 001$ g/cm³.

W literaturze [12, 13 i 14] przedstawione są inne podejścia stosowane przy szacowaniu niepewności związanej z jednorodnością materiału odniesienia.

Analiza stabilności

Niepewność standardowa, związana ze stabilnością partii materiału, może być rozłożona na dwie składowe:

$$u_{stab} = \sqrt{u_{lts}^2 + u_{sts}^2} \quad (18)$$

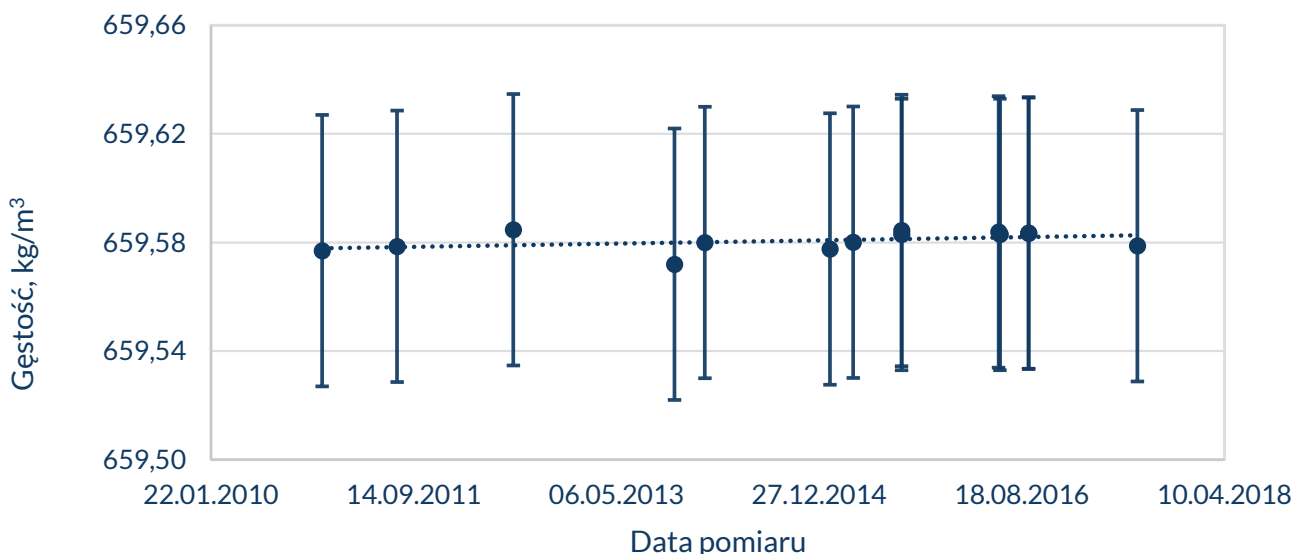
gdzie:

u_{lts} – niepewność standardowa związana ze stabilnością długoterminową,

u_{sts} – niepewność standardowa związana ze stabilnością krótkoterminową.

Ponieważ analiza stabilności krótkoterminowej ma na celu potwierdzenie, że nie istnieje istotny wpływ warunków transportu na wartość gęstości n-heksanu, a w przypadku ewentualnego istnienia tego wpływu – narzucenie takich warunków transportu, które nie będą wpływały na zmianę wartości gęstości n-heksanu, to w szacowaniu niepewności pomija się składową u_{sts} i równanie (18) upraszcza się do postaci:

$$u_{stab} = u_{lts} \quad (19)$$



Rys. 5. Gęstość materiału odniesienia w temperaturze 20 °C w poszczególnych punktach monitorowania stabilności długoterminowej. Punkty eksperymentalne reprezentują wartości średnie wraz z niepewnościami rozszerzonymi. Linie przerywane reprezentują dopasowanie punktów eksperymentalnych do modelu zależności liniowej

Pomiary stabilności zostały wykonane w warunkach odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej.

Stabilność długoterminowa

Stabilność długoterminową n-heksanu monitorowano przez cały okres istnienia badanej partii materiału. Partia była przechowywana w warunkach otoczenia panujących w laboratorium. W wyznaczonych punktach pomiarowych monitorowania stabilności losowano z partii ampułkę i wyznaczano wartość średnią gęstości dla tej ampułki. Wyniki pomiarów przedstawiono w tab. 6.

Na rys. 5 przedstawiono graficznie uzyskane wyniki pomiarów gęstości w zależności od czasu wykonania pomiaru. Ze wstępnej oceny wykresu można wysnuć wniosek, iż badana partia wzorca gęstości nie wykazuje tendencji do jednokierunkowej zmiany wartości gęstości wraz z upływem czasu. Aby potwierdzić przypuszczenie o stabilności partii, przeprowadzono analizę istotności statystycznej współczynnika nachylenia zależności liniowej dopasowanej do danych pomiarowych [10].

Zależność liniową wyznaczono zgodnie z równaniem (3). W tym przypadku symbole oznaczają:

- x_i – data pomiaru,
- y_i – wartość gęstości,
- b_1 – współczynnik nachylenia prostej,
- b_0 – wartość przecięcia prostej z osią y ,
- ε – powtarzalność (błędy losowe).

Wartości współczynników b_1 i b_0 wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów w wariancie regresji liniowej zwykłej, stosując równania (4) i (5), gdzie:

i – numeruje poszczególne punkty pomiarowe monitorowania stabilności w czasie, od 1 do a ,

a – liczba wszystkich punktów pomiarowych monitorowania stabilności.

Odchylenie standardowe współczynnika nachylenia prostej s_{b_1} obliczono na podstawie równania (8) i otrzymano następujące wartości współczynnika b_1 i jego odchylenia standardowego s_{b_1} : $b_1 = 1,92 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$ oraz $s_{b_1} = 1,29 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3$. Następnie sformułowano hipotezę zerową H_0 zakładającą, że obserwowane nachylenie krzywej nie jest istotne przy prawdopodobieństwie 95 %, wobec hipotezy alternatywnej H_a zakładającej, że obserwowane nachylenie jest istotne:

$$H_0: b_1 = 0$$

$$H_a: b_1 \neq 0$$

Wartość statystyki $t = 1,48$ wyznaczono za pomocą równania (10). Wartość krytyczna $t_{kryt} = 2,18$ została odczytana z tabeli rozkładu t -Studenta (wariant dwustronny testu) dla 12 stopni swobody i poziomu ufności 95 %.

Obszar odrzucenia stanowią przedziały:

$$(-\infty, -t_{kryt}) \text{ i } (t_{kryt}, \infty).$$

Ponieważ wartość statystyki t znajduje się poza obszarem odrzucenia, brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej zakładającej, że pomiary nie wykazują zależności liniowej w miarę upływu czasu. Badany wzorzec jest stabilny. W przypadku gdy wzorzec okazałby się niestabilny, należałoby przedsięwziąć odpowiednie działania. Problem niestabilności można rozwiązać na jeden z możliwych sposobów:

- skrócić termin ważności materiału odniesienia tak, aby zmiana wartości wielkości certyfikowanej w czasie ważności materiału odniesienia była technicznie nieistotna,

- zwiększyć niepewność CRM poprzez uwzględnienie zmiany wartości wielkości certyfikowanej w czasie ważności materiału odniesienia,
- wartość certyfikowaną i jej niepewność podać jako funkcję czasu,
- ewentualnie zastosować kombinację powyższych możliwości,
- można także rozpatrzyć zaniechanie certyfikacji tego materiału.

W przypadku wzorca gęstości, dla którego trend związany z niestabilnością okazał się nieistotny, oszacowano niepewność, związaną z możliwą niestabilnością wzorca, zgodnie z równaniem:

$$u_{\text{ITS}} = s_{b_1} (t_{m_1} + t_{\text{cert}}) \quad (20)$$

gdzie:

t_{m_1} – okres czasu pomiędzy wyznaczeniem wartości wielkości certyfikowanej a pierwszym punktem pomiarowym monitorowania stabilności (pół roku),

t_{cert} – okres ważności CRM deklarowany w świadectwie materiału odniesienia (rok).

Niepewność standardowa u_{ITS} , związana ze stabilnością długoterminową, wynosi:

$$u_{\text{ITS}} = 0,000\,001 \text{ g/cm}^3$$

Stabilność krótkoterminowa

Wytypowano cztery czynniki, które mogą wystąpić podczas transportu CRM do laboratorium klienta i które mogłyby mieć ewentualny wpływ na stabilność badanego wzorca gęstości:

- temperatura 40 °C,
- temperatura 5 °C,
- temperatura poniżej 0 °C,
- światło słoneczne.

Do badań wykorzystano 13 ampułek ze wzorcem, wybranych losowo z partii. Pierwszą ampułkę zmierzono na początku eksperymentu bez narażenia na jakikolwiek czynnik. Resztę ampułek podzielono na 4 grupy i każdą grupę, liczącą po 3 ampułki, poddano działaniu innego czynnika:

- pierwszą grupę umieszczono w suszarce w temperaturze 40 °C,
- drugą grupę umieszczono w lodówce, w której panowała temperatura 5 °C,
- trzecią grupę umieszczono w zamrażalniku,
- czwartą grupę umieszczono w nasłonecznionym miejscu.

Ponieważ, dotychczas, najdłuższy transport CRM do zagranicznego klienta trwał 10 dni, zaplanowano długość trwania eksperymentu na 19 dni. Po 5 dniach trwania eksperymentu wyjęto i poddano pomiarom pierwszą ampułkę

z każdej grupy. Kolejną ampułkę zmierzono 12 dnia trwania eksperymentu i ostatnią – 19 dnia.

W tab. 7 przedstawiono uzyskane wyniki gęstości dla poszczególnych ampułek z poszczególnych grup narażenia w zależności od czasu narażenia.

Wyniki pomiarów przedstawiono graficznie na rys. 6. Z wykresu wynika, że żaden z czynników nie wpływa na stabilność badanego materiału odniesienia. Wyniki oscylują wokół wartości średniej i nie wykazują tendencji do stałej zmiany gęstości w jednym kierunku wraz z upływem czasu narażenia na dany czynnik.

Powyższy wniosek udowodniono poprzez dopasowanie do danych pomiarowych modelu liniowego (dla każdej grupy ampułek), a następnie przeanalizowanie istotności statystycznej współczynnika nachylenia otrzymanej zależności liniowej [10].

Analogicznie jak w przypadku stabilności długoterminowej zależność liniową opisuje równanie (3).

Współczynniki nachylenia prostej b_1 wyznaczono za pomocą równania (4), natomiast ich odchylenia standardowe s_{b_1} obliczono na podstawie równania (8), których wartości przedstawiono w tab. 8.

Następnie sformułowano hipotezy zerową H_0 i alternatywną H_a :

$$H_0: b_1 = 0$$

$$H_a: b_1 \neq 0$$

Wartości statystyk t , wyznaczone dla poszczególnych grup ampułek na podstawie równania (10), przedstawiono w tab. 9.

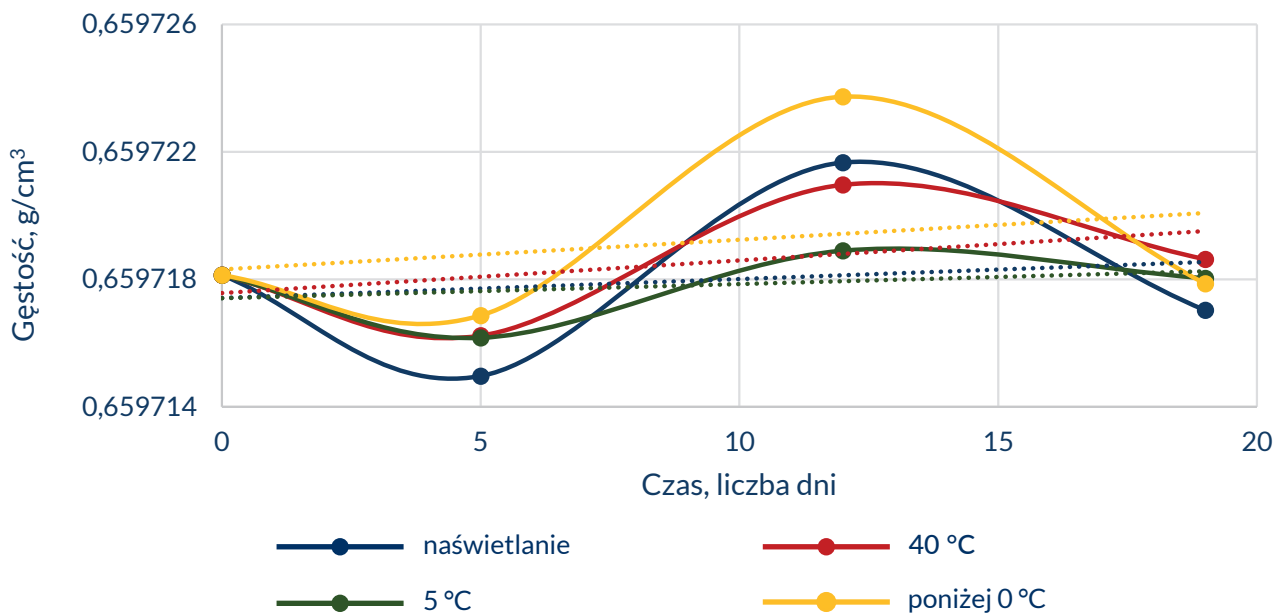
Wartość krytyczna $t_{\text{kryt}} = 4,30$ została odczytana z tabeli rozkładu t -Studenta (wariant dwustronny testu) dla 2 stopni swobody i poziomu ufności 95 %.

Obszar odrzucenia stanowią przedziały:

$$(-\infty, -t_{\text{kryt}}) \text{ i } (t_{\text{kryt}}, \infty).$$

Ponieważ wartość statystyki t znajduje się poza obszarem odrzucenia w każdym przypadku, brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy zerowej zakładającej, że pomiary nie wykazują zależności liniowej w miarę upływu czasu narażenia na którykolwiek czynnik. Wzorec jest stabilny w warunkach transportu.

Ponieważ warunki transportu nie przyczyniają się do istotnych zmian wartości gęstości, nie ma potrzeby uwzględniania ich wpływu na wartość niepewności wartości certyfikowanej. Składową związaną ze stabilnością krótkoterminową pomija się przy szacowaniu niepewności.



Rys. 6. Wykres wartości gęstości dla ampułek w zależności od czasu narażenia na dany czynnik

Niepewność związana ze stabilnością n-heksanu

Składowa niepewności, związana ze stabilnością n-heksanu, została oszacowana na podstawie równania (19) i wynosi:

$$u_{\text{stab}} = 0,000\,001 \text{ g/cm}^3$$

W literaturze [12, 15] przedstawione są dodatkowe informacje oraz inne podejścia stosowane przy ocenie stabilności materiału odniesienia.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania dostarczają informacji na temat wpływu jednorodności i stabilności n-heksanu na wartość niepewności wzorca. W tab. 10 zebrano składowe niepewności wchodzące do budżetu niepewności wartości gęstości certyfikowanej n-heksanu.

Niepewność rozszerzona n-heksanu, przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia $k = 2$ wynosi: $U = 0,000\,02 \text{ g/cm}^3$.

Uzyskane rezultaty potwierdzają, że n-heksan jest wzorcem dostatecznie jednorodnym i stabilnym, i może być stosowany do produkcji certyfikowanych materiałów odniesienia – ciekłych wzorców gęstości.

Bibliografia

- [1] PN-EN ISO 17034:2017. Ogólne wymagania dotyczące kompetencji producentów materiałów odniesienia.
- [2] PKN-ISO Guide 35:2018. Materiały odniesienia – Wytyczne dotyczące charakteryzowania oraz oceny jednorodności i stabilności.
- [3] PKN-ISO/IEC Guide 99:2010. Międzynarodowy słownik metrologii. Pojęcia podstawowe i ogólne oraz terminy z nimi związane (VIM).
- [4] Certyfikowane materiały odniesienia (wzorce) wytwarzane w polskiej administracji miar – Przewodnik.
- [5] Wzorce fizykochemiczne. Praca zbiorowa pod red. T. Plebańskiego. WNW Warszawa, 1979.
- [6] E. Lenard: Państwowy wzorec jednostki miary gęstości. Biuletyn GUM nr 3 (2007), s. 11-16.
- [7] Instrukcja postępowanie podczas sporządzania i przechowywania ciekłych materiałów odniesienia, znak systemowy IP1-M.D, wyd. 8 z dn. 04.01.2021 r.
- [8] Instrukcja wzorcowania – Wyznaczanie gęstości cieczy na stanowisku gęstościomierzy oscylacyjnych, znak systemowy IW5-M.D, wyd. 8 z dn. 04.01.2021 r.
- [9] Engineering Statistics Handbook. Strona internetowa NIST: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/ppc/section2/ppc233.htm>
- [10] W. Hyk, Z. Stojek: Analiza statystyczna w laboratorium. Wydawnictwo Naukowe PWN SA, Warszawa 2016.
- [11] A. M. H. Van der Veen, J. Pauwels: Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 1.

Principles of analysis of variance, , Accreditation and Quality Assurance, vol. 5 (2000), s. 464-469.

- [12] T. P. J. Linsinger, J. Pauwels, A. M. H. Van der Veen, H. Schimmel, A. Lamberty: Homogeneity and Stability of Reference Materials. Accreditation and Quality Assurance, vol. 6 (2001), s. 20-25.
- [13] S. L. R. Ellison: Homogeneity studies and ISO Guide 35:2006. Accreditation and Quality Assurance, vol. 20 (2015), s. 519-528.
- [14] A. M. H. Van der Veen, T. P. J. Linsinger, J. Pauwels: Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study. Accreditation and Quality Assurance, vol. 6 (2001), s. 26-30.
- [15] A. M. H. Van der Veen, T. P. J. Linsinger, A. Lamberty, J. Pauwels: Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 3. Stability study. Accreditation and Quality Assurance, vol. 6 (2001), s. 257-263.



Ewa Malejczyk

Absolwentka kierunków Technologia Chemiczna Politechniki Warszawskiej oraz Ochrona Środowiska Uniwersytetu Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie, ukończyła Studium Podyplomowe w zakresie Metrologii Chemicznej na Uniwersytecie Warszawskim. Obecnie główny metrolog w Pracowni Wzorców Fizykochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii w Głównym Urzędzie Miar. Specjalizuje się w pomiarach gęstości i objętości statycznej. Odyła szkolenia w Krajowych Instytucjach Metrologicznych w IPQ w Portugalii oraz w PTB w Niemczech. Obecnie uczestniczy w dwóch międzynarodowych projektach badawczych EMPIR: 16RPT02 AlcoRef „Certified forensic alcohol reference materials” oraz 17RPT02 rhoLiq „Establishing traceability for liquid density measurements”.