

29

OBCIĄŻENIE METODY BADAWCZEJ W ODNIESIENIU DO ZNOWELIZOWANEGO WYDANIA NORMY 17025

29.1 WPROWADZENIE

Ociążenie metody badawczej w dużej mierze pozwala określić wielkość i rodzaj błędu systematycznego występującego w trakcie przeprowadzania analiz czy to jakościowych czy ilościowych. W wielu przypadkach uzyskuje się wykrycie błędu systematycznego, który można wyeliminować poprzez wprowadzenie odpowiedniej poprawki, najczęściej jako współczynnika korygującego [3].

Według aktualnie obowiązującej normy PN-EN ISO/IEC 17025:2017, laboratorium powinno zachowywać spójność pomiarową poprzez udokumentowany, nieprzerwany łańcuch wzorcowań. Ponadto laboratorium powinno zapewnić, aby wyniki pomiarów były powiązane z Międzynarodowym Układem Jednostek Miar (SI) poprzez:

- wzorcowanie przeprowadzone przez kompetentne laboratorium (gdzie kompetentnym laboratorium jest takie, które spełnia wymagania normy 17025:2017).
- certyfikowane wartości certyfikowanych materiałów odniesienia dostarczone przez kompetentnego producenta (gdzie kompetentnym producentem jest taki, który spełnia wymagania normy ISO 17034).
- bezpośrednią realizację jednostek miar SI potwierdzoną przez porównanie z państwowymi lub międzynarodowymi wzorcami [8].

W przypadku aktualnie przeprowadzanych badań fizyko-chemicznych, do uzyskania wyników pomiarów używa się wyspecjalizowanej aparatury. Odpowiedzią urządzenia nie jest wartość stężenia danego analitu w próbce, lecz jedynie sygnał uzyskany przez detektor. Dlatego, w celu oszacowania wyniku ilościowego analizy, niezbędne jest porównywanie wyniku urządzenia z materiałem odniesienia. W przypadku laboratoriów akredytowanych, zgodnie z normą 17025, są oni zobowiązani używać do tego celu jedynie certyfikowanych materiałów odniesienia według wskazań podanych powyżej [1]. W przypadku pojawiania się błędu systematycznego, to współczynnik korygujący eliminuje istotne odstępstwo

otrzymanych wyników pomiarów od wartości rzeczywistej mierzonej wielkości. Ze względu na to, materiały, które będą służyć do jego wyznaczenia muszą pozwalać na powiązanie z układem SI, czyli być certyfikowanymi materiałami odniesienia.

29.2 OBCIĄŻENIE W FUNKCJI REGRESJI WAŻONEJ

W aktualnie rozwijającej się dziedzinie badań fizyko-chemicznych, główny prym wiodą urządzenia, dzięki którym czynności manualne związane z oznaczeniem danego analitu w próbce są coraz bardziej nieistotne. Przykładem takiej dziedziny badań jest chromatografia, analiza rentgenograficzna, wszelkiego typu spektrofotometria. We wszystkich oznaczeniach związanych z wykorzystaniem w/w urządzeń typowa analiza jest objęta procedurą pomiarową stosowaną dla szerokiego zakresu roboczego [2]. Obliczanie obciążenia należało by więc przeprowadzić równolegle w wielu wybranych punktach tego zakresu. Działanie takie jest czasochłonne, to również skutkowałoby jedynie wykryciem proporcjonalnego błędu systematycznego. Możliwość wyeliminowania tych ograniczeń daje zastosowanie regresji liniowej. Pozwala ona wyznaczyć jednocześnie wielkość stałego i proporcjonalnego błędu systematycznego.

W aspekcie zmian w nowej normie ISO 17025:2017, obciążenie powinno być uzyskiwane poprzez badanie certyfikowanej wartości w certyfikowanych materiałach odniesienia [7]. Takie postępowanie zapewnia, że w przypadku wystąpienia błędu systematycznego generującego współczynniki korygujące wyniki dalszych pomiarów próbek rzeczywistych będą miały odniesienie do jednostek miar SI [3, 6, 7]. W przypadku badań obciążenia metodą regresji liniowej badanie korelacji par wyników: wynik oczekiwany (wartość z certyfikatu dla certyfikowanego materiału odniesienia), wynik eksperymentalny (wynik uzyskany na urządzeniu) spełniają to założenie [3].

Podstawą do wyznaczania obciążenia w formie regresji liniowej są, już wcześniej określone parametry odpowiedzi analizatora, najczęściej również w formie krzywej kalibracyjnej.

W odniesieniu do znowelizowanej normy ISO 17025, jak już wspomniano wyżej, „laboratorium powinno ustanowić i utrzymywać spójność pomiarową wyników pomiarów poprzez udokumentowany, nieprzerwany łańcuch wzorcowań, z których każde wnosi swój udział do niepewności pomiaru, wiążąc wynik pomiaru z właściwym odniesieniem” [8]. Uzyskanie spójności pomiarowej przez laboratorium akredytowane w odniesieniu do powyższego fragmentu i wcześniejszych wzmianek odnośnie powiązań z układem SI narzuca stosowanie certyfikowanych materiałów odniesienia, również wymusza użycie regresji liniowej ważonej (X,Y) do kalibracji urządzeń [3, 6, 7]. Zastosowanie takiego aparatu matematycznego zapewnia, że wynik pomiaru, nie tylko jest powiązany z odniesieniem, ale również odniesienie (certyfikowany materiał) wnosi swój udział do niepewności pomiaru [5].

Wariant regresji liniowej nazywany regresją liniową ważoną (X,Y), opiera się

głównie na wagach punktów, które biorą udział w tworzeniu krzywej regresji. Wagi dla wartości średnich x i y zostały obliczone na podstawie następującego wzoru [3]:

$$w_i = \frac{1}{s_i^2}$$

gdzie:

w_i – waga danej wartości średniej x , y

s_i^2 – niepewność standardowa (w przypadku wartości materiału odniesienia) lub odchylenie standardowe średniej (odpowiedzi analizatora) dla wartości średniej x , y .

Waga punktu, uwzględniająca wagi wartości średnich x i y , obliczana jest według następującego wzoru:

$$W_i = \frac{w_x w_y}{w_x + a^2 w_y - 2ar_i \alpha_i}$$

gdzie:

$$\alpha_i = \sqrt{w_x w_y}$$

W_i – waga punktu

w_x, w_y – wagi wartości średnich odpowiednio x i y

a – współczynnik nachylenia prostej

r_i – korelacja pomiędzy niepewnościami wartości x i y

W celu obliczenia współczynnika nachylenia krzywej należy posłużyć się wzorem regresji liniowej zwykłej, nie obejmującej wag punktów, zamieszczonym poniżej:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{sr}})(y_i - y_{\text{sr}})}{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{\text{sr}})^2}$$

gdzie:

x_i, y_i – wartości odpowiedzi aparatu i wartość wielkości analitu dla kolejnych punktów pomiarowych.

$x_{\text{sr}}, y_{\text{sr}}$ – średnie wartości odpowiedzi aparatu i wielkości analitu dla kolejnych punktów pomiarowych.

W celu obliczenia współczynnika nachylenia prostej „ a ” i współczynnika przecięcia prostej „ b ”, dla krzywej kalibracyjnej według regresji liniowej ważonej (X, Y) należy posłużyć się wzorami poniżej. Otrzymuje się wówczas wzór krzywej $y = ax + b$, który następnie służy do wyznaczania wartości oznaczanego składnika:

$$a = \frac{\sum W_i^2 V_i \left[\frac{U_i}{w_y} + \frac{aV_i}{w_y} - \frac{r_i V_i}{\alpha_i} \right]}{\sum W_i^2 U_i \left[\frac{U_i}{y_i} + \frac{aV_i}{x_i} - \frac{ar_i U_i}{\alpha_i} \right]}$$

gdzie:

$$U_i = x_i - \bar{X} \quad \text{przy czym} \quad \bar{X} = \frac{\sum W_i x_i}{\sum W_i}$$

$$V_i = y_i - \bar{Y} \quad \text{przy czym} \quad \bar{Y} = \frac{\sum W_i y_i}{\sum W_i}$$

Powyższy wzór obowiązuje jeżeli istnieje korelacja pomiędzy niepewnościami dla

wartości x i y . Jeżeli taka korelacja nie ma miejsca wówczas wzór przyjmuje poniższą postać:

$$a = \frac{\sum w_y U_i V_i}{\sum w_y U_i^2}$$

W celu dokładnego wyznaczenia współczynnika nachylenia krzywej, jak również współczynnika przecięcia, po dokonaniu obliczeń za pomocą jednego z powyższych wzorów na wartości „ a ”, należy przeliczyć wagę punktu W_i , w celu uzyskania poprawnego wyniku W_i . Następnie proces obliczania współczynnika nachylenia należy powtórzyć, sprawdzając czy jest on zgodny z uzyskanym wcześniej. Jeżeli nie, obliczenia należy wykonywać aż poprzedni i następny parametr „ a ” będą mieścić się w zakresie tolerancji. Po ostatecznym wyznaczeniu współczynnika nachylenia, można za pomocą poniższego wzoru wyznaczyć współczynnik przecięcia, jednocześnie określając wzór regresji liniowej ważonej (X,Y) [4].

$$b = \frac{\sum W_i y_i - a \sum W_i x_i}{\sum W_i}$$

W celu obliczenia obciążenia poprzez regresję liniową, oprócz wartości oznaczanego analitu niezbędna jest jego niepewność wynikająca z oszacowania wyniku poprzez krzywą kalibracyjną. Stosuje się do tego ogólne wyrażenie na złożoną niepewność standardową x_0 , [4, 9] które ma postać:

$$u(x_0) = \frac{1}{a} \sqrt{s_{y \setminus x}^2 \left(\frac{1}{w(y_0)} + \frac{1}{\sum_{i=1}^n W_i} \right) + \frac{(y_0 - Y_{sr})^2}{a^2} u^2(a)}$$

Do obliczeń niepewności x_0 niezbędne są następujące wartości podane we wzorach:

$$u(a) = \frac{S_{y \setminus x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n W_i (X_i - X_{sr})^2}}$$

$$u(b) = S_{y \setminus x} \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n W_i} + X_{sr}^2 u^2(a)}$$

gdzie:

$$X_{sr} = \frac{\sum_{i=1}^n W_i X_i}{\sum_{i=1}^n W_i}$$

$$Y_{sr} = \frac{\sum_{i=1}^n W_i Y_i}{\sum_{i=1}^n W_i}$$

$$X_i = \bar{X} + \omega_i$$

$$Y_i = \bar{Y} + a\omega_i$$

ponadto wzorów:

$$\omega_i = W_i \left[\frac{U_i}{w_{yi}} + \frac{aV_i}{w_{xi}} \right]$$

oraz

$$S_{y|x} = \sqrt{\frac{\sum W_i (y_i - ax_i - b)^2}{n - 2}}$$

$$S = \sqrt{\sum W_i (y_i - ax_i - b)^2}$$

gdzie:

$S_{y|x}$ – resztkowe odchylenie standardowe

S – reszta regresyjna

29.3 OBCIĄŻENIE WEDŁUG ZNOWELIZOWANEJ NORMY 17025

W celu oszacowania obciążenia metody badawczej postępujemy identycznie jak przy wyznaczaniu krzywej kalibracyjnej. Równanie poszukiwanej prostej ma postać [2]:

$$x_{eksp} = \alpha x_{ref} + \beta$$

W obecnej praktyce w celu obliczenia parametrów krzywej postępuje się jak dla wyznaczania współczynników krzywej dla regresji liniowej ważonej (Y) [3]. Jednak metoda ta definiuje certyfikowany materiał odniesienia jako pozbawiony niepewności, co w praktyce jest błędem. W przypadku wystąpienia błędu systematycznego w trakcie szacowania obciążenia wprowadzany współczynnik korygujący nie wnosi pełnego udziału (brak niepewności certyfikowanego materiału odniesienia) do niepewności pomiaru. Tym samym nie wiąże w pełni wyników pomiarów z właściwym odniesieniem [1]. Wobec tego w celu wyznaczenia obciążenia należy również posługiwać się regresją liniową ważoną (X,Y).

Wartość y_{eks} uzyskuje się z pomiarów, wartość x_{ref} jest wielkością stałą, którą odczytuje się z certyfikatu, certyfikowanych materiałów odniesienia. Wielkość x_{eksp} dla kolejnych punktów pomiarowych obliczana jest według poniższego wzoru

$$x_{eksp} = \frac{\bar{y}_{eksp} - b}{a}$$

gdzie:

a i b – współczynniki krzywej kalibracyjnej dla której wyznacza się obciążenie.

\bar{y}_{eksp} – średnia wartość uzyskanych pomiarów.

Wyznaczanie współczynnika nachylenia i przecięcia prostej wykonuje się według powyższych wzorów dla regresji liniowej ważonej. Niepewność standardowa $u(x_{eksp})$ jest wartością obliczaną według wzoru na $u(x_0)$ na podstawie danych z krzywej kalibracyjnej, dla której wyznaczane jest obciążenie [9]. Oznaczenia „a” oraz „b” standardowe dla regresji liniowej ważonej ulegają zamianie na według kolejności „α” i „β” w celu uniemożliwienia pomyłki w dalszych obliczeniach.

Po wykonaniu obliczeń należy sprawdzić czy metoda badawcza, dla której badamy obciążenie jest obarczona błędem systematycznym do tego należy ocenić istotność różnic między wartością oczekiwaną dla α i β a rzeczywistą [3]. Służy do tego test t-Studenta [2]. Miarą istotności różnic α i 1 jest parametr t_α zdefiniowany równaniem:

$$t_\alpha = \frac{|\alpha - 1|}{s_\alpha}$$

Dla współczynnika β , miarą istotności różnicy β i 0 jest parametr t_β wrażony w postaci

$$t_\beta = \frac{|\beta|}{s_\beta}$$

gdzie:

s_α i s_β są odpowiednimi odchyleniami standardowymi współczynników α i β wyznaczonymi na podstawie równań dla niepewności standardowych α , β .

Wartość t_α , t_β zostaje następnie porównana z odpowiednią wartością tabelaryczną t_{kryt} dla zadanego poziomu ufności (najczęściej jest to 95%) i ilości stopni swobody odpowiadającej całkowitej ilości pomiarów [2, 9]. W przypadku uzyskania wartości większej niż odnaleziony parametr t_{kryt} uznaje się że błąd (proporcjonalny α i/lub stały β) jest istotny statystycznie.

W przypadku uznania istotności któregoś z błędów, należy zastosować współczynniki korygujące dla obliczenia wyniku rzeczywistego.

$$R = \alpha$$

$$\Delta = \frac{-\beta}{\alpha}$$

Korekta przy użyciu poprawek będących wynikiem obliczeń obciążenia, tzn. R i Δ , w istotny sposób modyfikuje również wielkość niepewności ostatecznego wyniku oznaczenia. Wzory na niepewność standardową R i Δ są zamieszczone poniżej [3, 5, 9].

$$u(R) = u(\alpha)$$

$$u(\Delta) = u\left(-\frac{\beta}{\alpha}\right) = \frac{1}{\alpha} \sqrt{u^2(c_{sr}) + \left(\frac{\sum_{i=1}^n w_i y_i}{\alpha}\right)^2} u^2(\alpha)$$

gdzie:

c_{sr} – wartość średnia ważona otrzymanych wyników oznaczeń, ponadto $\alpha = R$ oraz $u(c_{sr})$ jest wyrażona wzorem:

$$u^2(c_{sr}) = \frac{s_{y/x,w}^2}{n}$$

gdzie:

$s_{y/x,w}$ – resztowe odchylenie standardowe.

n – liczba punktów do obciążenia.

Większość dostępnej literatury [1, 3] zaleca, że mimo uzyskania braku błędu systematycznego, należy niepewności standardowe związane z wartościami błędu proporcjonalnego i stałego umieścić w budżecie niepewności. Sugerowane zalecenie jest wynikiem założenia, iż dodanie kolejnych punktów do krzywej kalibracyjnej stosowanej dla danej metody będzie powodować zwiększenie błędu standardowego dla wyniku. W celu weryfikacji tej tezy należy podczas walidacji metody w przypadku braku błędu systematycznego punkty z obciążenia wprowadzić do regresji liniowej i końcowy wynik oznaczenia poddać odpowiedniej analizie statystycznej na jednorodność wariancji i średnich [2].

Aby obliczyć wynik końcowy oznaczenia dla badania obarczonego błędem systematycznym, korzysta się z następującego wzoru, uwzględniającego odpowiednie poprawki wynikające z obliczeń obciążenia:

$$C_x = \frac{C_0}{R} + \Delta$$

gdzie:

C_0 – wartość oznaczanego analitu uzyskana dzięki krzywej kalibracyjnej pierwotnej.

C_x – wartość oznaczanego analitu z uwzględnieniem poprawek uzyskanych dzięki obciążeniu.

29.4 OBCIĄŻENIE, A STOSOWANIE DANEJ METODY BADAŃ

Najtrudniejszym pytaniem podczas otrzymania wyniku wykonania obciążenia świadczącego o występowaniu błędu systematycznego jest, czy dana metoda może być mimo jego występowania dalej stosowana. Najprostszym sposobem weryfikacji jest porównanie wartości otrzymanych z krzywej kalibracyjnej z niepewnością, którą zakłada walidacja danej metody. Jeżeli bez stosowania współczynników korygujących wartość mieści się w niepewności z walidacji w stosunku do wartości certyfikowanej dla certyfikowanego materiału odniesienia, można uznać, że metoda nadaje się do stosowania.

29.5 PODSUMOWANIE

Nowa norma 17025 poprzez jasne określenie dotyczące spójności pomiarowej i zasad, jakimi musi się kierować laboratorium akredytowane jeżeli chodzi o powiązania z Międzynarodowym Układem Jednostek Miar (SI), nie zmienia diametralnie podejścia w zakresie wykonywania obciążenia metody [6, 7, 8]. W przypadku obciążenia z uwzględnieniem regresji liniowej, posługiwanie się certyfikowanymi materiałami odniesienia, było wskazane już w poprzednim wydaniu. Jedynie materiały odniesienia, które posiadały zgodność z normą 17025 zostały wykluczone jako zapewniające spójność pomiarową. Uwzględniając również wnoszenie niepewności pomiaru przez każdy etap łańcucha powiązań wiążący wynik z właściwym odniesieniem uległa zmianie forma krzywej kalibracyjnej. We wcześniejszych założeniach istniała możliwość stosowania regresji liniowej lub regresji liniowej ważonej (Y), jeżeli niepewność wzorców odniesienia była lukratywnie mała w stosunku do niepewności uzyskanych wyników. Aktualna norma używając określenia „powinien” [8] wymaga użycia regresji liniowej ważonej (X,Y) która uwzględnia niepewności pochodzące zarówno z pomiarów, jak i z certyfikowanych materiałów odniesienia. To samo tyczy się wykonywania obciążenia, które to również w przypadku braku jak i potwierdzenia występowania błędu systematycznego, zapewnia spójność pomiarową.

LITERATURA

1. Bulska E., Taylor P.D.P.: *Wybrane aspekty metrologii chemicznej*. Gdańsk 2003.

2. Czermiński J. B., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A.: *Metody statystyczne dla chemików*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1986.
3. Hyk W., Stojek Z.: *Analiza statystyczna w laboratorium*. Warszawa 2016
4. York D., Evensen N. M., Lopez Martinez M., and De Basabe Delgado J., *Am. J. Phys.* 72 (3) 2004)
5. EURACHEM/CITAC (2000): Przewodnik. Wyrażanie niepewności pomiaru analitycznego. *Biuletyn Informacyjny POLLAB* 2002.
6. Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej. PCA. Warszawa 2003.
7. Polityka ILAC dotycząca zapewnienia spójności pomiarowej wyników pomiarów. PCA. Warszawa 2002.
8. PN-EN ISO/IEC 17025:2017: Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2018.
9. Wyrażenie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu, dokument EA-4/02, Europejska Współpraca w dziedzinie Akredytacji 1999.

Data przesłania artykułu do Redakcji: 03.2019

Data akceptacji artykułu przez Redakcję: 04.2019

OBCIĄŻENIE METODY BADAWCZEJ W ODNIESIENIU DO ZNOWELIZOWANEGO WYDANIA NORMY 17025

Streszczenie: Wyznaczenie obciążenia procedury pomiarowej umożliwia określenie wielkości i rodzaju błędów systematycznych, które można następnie wyeliminować przez wprowadzenie poprawki. Najlepszą metodą oszacowania tego parametru jest zastosowanie regresji liniowej. Wydanie nowej normy 17015 dotyczącej laboratoriów badawczych i wzorcujących narzuca w/w jednostkom zmianę podejścia w niektórych aspektach pracy. Jednym z regionów w których nastąpiły zmiany jest zachowanie spójności pomiarowej. W tym wypadku wyznaczanie obciążenia musi odbywać się z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia pochodzących od kompetentnego producenta. Zachowanie spójności pomiarowej wskazuje aby wyznaczona w celu oszacowania regresja liniowa była typu ważonej względem (X i Y).

Słowa kluczowe: obciążenie, norma 17025, regresja liniowa, certyfikowane materiały odniesienia

THE STATISTICAL BURDEN OF THE TEST METHOD IN RELATION TO THE STANDARD NO 17025 REVISED EDITION

Abstract: Determination of the measurement procedure statistical burden makes it possible to determine the rate and type of systematic errors, which can be eliminated by proper amendments. The best method to estimate this parameter is to use linear regression. The publication of the new standard no 17025 for testing and calibration laboratories imposes on the above-mentioned units a change of approach in some works' aspects. The changes that were made refer as well the measurement consistency maintaining area. In this case, determination of the statistical burden must be carried out by using the certified data of comparison from reliable manufacturer. The maintenance of the measurement consistency indicates that the linear regression determined for the estimation has to be weighted illative to (X and Y) type.

Key words: statistical burden, standard no 17025, linear regression, certified data of comparison

mgr Domosław Majcher
ZOK Sp. z o.o.
ul. Boczna 24,
44-335 Jastrzębie-Zdrój, Polska
tel: +4832 4702129,
e-mail: d.majcher@exmeberger.pl

mgr inż. Joanna Berger-Kirsch
ZOK Sp. z o.o.
ul. Boczna 24,
44-335 Jastrzębie-Zdrój, Polska
tel: +4832 4760602,
e-mail: j.kirsch@exmeberger.pl