

Marek Dobecki

METODY ZAPEWNIENIA JAKOŚCI BADAŃ W LABORATORIACH HIGIENY PRACY

METHODS FOR ASSURING QUALITY IN INDUSTRIAL HYGIENE LABORATORIES

Z Biura Zapewnienia Jakości

Instytutu Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi

STRESZCZENIE Zapewnienie jakości jest częścią zarządzania jakością, ukierunkowaną na zapewnienie zaufania, że wymagania dotyczące jakości będą spełnione. Zapewnienie jakości można rozpatrywać w sferze organizacji i zarządzania laboratorium oraz w obszarze prowadzonej działalności technicznej, tj. w odniesieniu do konkretnych rodzajów badań, technik analitycznych, stosowanego wyposażenia. W laboratorium higieny pracy praktyczne zapewnienie jakości badań można uzyskać stosując odpowiednie do rodzaju wykonywanych badań metody sterowania jakością procesów analitycznych i pobierania próbek. Metody te powinny być właściwie zaplanowane i udokumentowane, i umożliwiać analizę trendów przy użyciu odpowiednich technik statystycznych. Wyniki realizacji planów sterowania jakością badań mogą być wykorzystane w laboratorium do podejmowania niezbędnych działań w zakresie doskonalenia biegłości analitycznej, doskonalenia systemu jakości, walidacji lub rewalidacji metod analitycznych, szacowania niepewności pomiarów. *Med. Pr.* 2004; 55 (1): 19–25

SŁOWA KLUCZOWE: laboratoria higieny pracy, zapewnienie jakości, sterowanie jakością, niepewność pomiaru

ABSTRACT Quality assurance is a part of quality management to ensure that the requirements of good quality are met. Quality assurance can be considered from two aspects, laboratory organization and management and technical activity, e.g. testing, analytical techniques or analytical equipment. Quality of testing in industrial hygiene laboratories can be achieved using appropriate methods of quality control of sampling and analytical processes. These methods should be well planned and properly documented, while statistical techniques should be used to verify the results. The outcome of quality control plans aimed at improving the quality of tests can contribute to the improvement of analytical proficiency, assuring quality, validation or revalidation of methods and estimation of measurement uncertainty. *Med Pr* 2004; 55 (1): 19–25

KEY WORDS: industrial hygiene laboratories, work hygiene, assuring quality, quality control, measurement uncertainty

Św. Teresy 8, 90-950 Łódź, e-mail: dobecki@imp.lodz.pl

Nadesłano: 12.01.2004

Zatwierdzono: 9.02.2004

© 2004, Instytut Medycyny Pracy im. prof. J. Nofera w Łodzi

WSTĘP

Zapewnienie jakości jest częścią zarządzania jakością ukierunkowaną na zapewnienie zaufania, że wymagania dotyczące jakości będą spełnione. Zapewnienie jakości można rozpatrywać w sferze organizacji i zarządzania laboratorium oraz w obszarze prowadzonej działalności technicznej, tj. w odniesieniu do konkretnych rodzajów badań, technik analitycznych, stosowanego wyposażenia.

Laboratoria higieny pracy wykonujące badania czynników szkodliwych w środowisku pracy powinny zadbać o wiarygodność wyników tych badań, stosując odpowiednie metody zapewnienia jakości. Stosowanie takich metod jest ponadto jednym z warunków otrzymania lub utrzymania aktydytacji wg wymagań normy PN-EN ISO/IEC 17025:2001 (1). Norma definiuje działania w sferze zapewnienia jakości, jako stosowanie właściwych form sterowania jakością (Quality Control). W przypadku laboratoriów higieny pracy sterowaniem jakością powinno się objąć zarówno pobieranie próbek, jak i wykonywanie analiz laboratoryjnych. Sterowanie jakością oznacza w praktyce opracowanie i wdrożenie w laboratorium odpowiednich procedur i planów monitorowania wiarygodności wyników badań, które powinny uwzględniać:

- wewnętrzne sterowanie jakością, realizowane za pomocą środków technicznych i materiałów odniesienia dostępnych w laboratorium,

- zewnętrzne sterowanie jakością, realizowane w formie porównań międzylaboratoryjnych (tzw. badania biegłości), organizaowanych przez instytucje wiodące w danej dziedzinie.

Opracowana w laboratorium procedura sterowania jakością powinna określać:

- uwarunkowania i zasady wyboru odpowiedniej metody sterowania jakością w odniesieniu do wykonywanych badań i pomiarów (danę metodą analityczną), w tym pobierania próbek w środowisku pracy,
- zasady planowania z uwzględnieniem wybranej metody sterowania jakością, częstości i sposobu realizacji tego planu,
- określenie odpowiedzialności za podjęcie decyzji i nadzór podczas realizacji planów oraz odpowiedzialności za wykonanie wskazanych ustaleń,
- zdefiniowanie materiału kontrolnego, w tym liczby próbek kontrolnych, używanych w analizach laboratoryjnych,
- wskazanie technik statystycznych, służących do oceny i weryfikacji danych,
- ustalenie kryteriów oceny z uwzględnieniem analizy kierunków zmian,
- sformułowanie zasad tworzenia zapisów uzyskiwanych wyników,
- wskazanie wykorzystania wyników sterowania jakością.

METODY WEWNĘTRZNEGO STEROWANIA JAKOŚCIA

Wybór odpowiedniej metody wewnętrznego sterowania jakością może być uzależniony od celu badania (zadania pomiarowego), np.: wg wskazań normy PN-EN 482:2002 (2), wyposażenia pomiarowego i badawczego laboratorium, zakresu wykonywanych badań w środowisku pracy. W zakresie tej części badania, która wykonywana jest w laboratorium i obejmuje przygotowanie próbek do analizy i wykonanie pomiaru instrumentalnego, metody sterowania wewnętrznego mogą obejmować zarówno ocenę całego procesu analitycznego jak i ocenę tylko pomiaru instrumentalnego.

Jako materiał kontrolny w analizach laboratoryjnych można stosować próbki certyfikowanych materiałów odniesienia, dostępne w handlu, lub próbki materiału odniesienia przygotowane w laboratorium. Próbki przygotowane w laboratorium, tzw. próbki domieszkowane (spiking) powinny zawierać badany czynnik (chemiczny) oraz rodzaj pochłaniacza stosowanego do pobierania próbek, przewidzianego w danej metodzie badawczej. Mogą być również stosowane wzorce pomiarowe analityczne do oceny jakości i ważności krzywej wzorcowej w analizach instrumentalnych. Stosowane mogą być również tzw. próby ślepe, których wyniki analiz mogą świadczyć o czystości używanych odczynników, jak również mogą być wykorzystywane do obliczania granicy wykrywalności lub oznaczania ilościowego. Próby ślepe mogą stanowić również tzw. „zerowe próbki pobierania” lub inaczej „próbki transportowe”, stanowiące próbnik z medium pochłaniającym w odpowiedni sposób zabezpieczone (w taki sam sposób jak próbki pobrane do badań) i transportowane razem z innymi próbkami przeznaczonymi do badań w laboratorium. Stwierdzone znaczące interferencje pochodzące z analizy „próbki transportowej” mogą być podstawą do anulowania wyników badań próbek pobranych w danym środowisku. Podczas wykonywania czynności związanych z pobieraniem próbek elementem sterowania jakością będzie również monitorowanie i zapisywanie na bieżąco wskazań przyrządów pomiarowych, np.: rotametrów. Wyniki monitorowania świadczące o niedotrzymaniu warunków granicznych (niepewność) wskazań tych przyrządów mogą być również podstawą do przerwania czynności pobierania próbek i podjęcia odpowiednich działań korygujących.

Jako metodę wewnętrznego sterowania jakością uważa się również tzw. kalibrację wewnętrzną, najczęściej stosowaną w analizie laboratoryjnej techniką chromatografii gazowej lub cieczowej.

Kalibracja wewnętrzna polega na dodaniu wzorca analitycznego do próbki przewidzianej do badania. Wzorzec wewnętrzny umożliwia w sposób bezpośredni obliczenie zawartości danego składnika w próbce, jednocześnie daje gwarancję wiarygodności uzyskanego wyniku. W tym przypadku na wynik nie mają wpływu ewentualne niekorzystne warunki pomiaru analitycznego, jak np.: nagła zmiana czułości przyrządu (współczynnika nachylenia krzywej wzorcowej), ubytek mierzony próbki. Stosując kalibrację wewnętrzną

można ograniczyć stosowanie innych metod sterowania jakością analiz laboratoryjnych.

W analizach instrumentalnych, w których podstawą oznaczania ilościowego jest właściwe odczytanie wyników z krzywej wzorcowej, istotne jest wprowadzenie odpowiedniego planu i procedury statystycznej oceny jakości tej krzywej. Należy przyjąć zasadę, że krzywa wzorcowa zachowuje charakter liniowy, opisany równaniem regresji typu $y = a + bx$. W przypadku innego charakteru krzywej możliwe są przekształcenia do postaci liniowej. Parametry równania regresji krzywej wzorcowej z jednej strony wykorzystywane są do bezpośrednich obliczeń wyników badania danej próbki, z drugiej zaś mogą posłużyć do oceny jakości tej krzywej i śledzenia kierunków zmian w czasie. Parametry równania regresji oblicza się metodą najmniejszych kwadratów wg równań:

$$b = \frac{(m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i)}{[m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]} \quad a = \bar{y} - b\bar{x}$$

gdzie:

x_i - przyjmuje wartości odpowiednich stężeń wzorców zastosowanych do przygotowania krzywej wzorcowej (np.: 5-10 poziomów stężeń).

y_i - odpowiada sygnałom analitycznym tych wzorców.

\bar{x} , \bar{y} - są średnimi arytmetycznymi odpowiednio danych wartości x_i i y_i .

Ponadto oblicza się również współczynnik korelacji „r” świadczący o przebiegu liniowości krzywej:

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum (y_i - \bar{y})^2}}$$

Oceniając znaczenie i jakość parametrów równania regresji należy wziąć pod uwagę, że:

- współczynnik przesunięcia „a” powinien przechodzić przez pkt „0” osi współrzędnych, a ewentualne jego przesunięcie może świadczyć o wystąpieniu stałego błędu systematycznego, spowodowanego np.: czystością odczynników, jakością przyrządu pomiarowego, stosowanego w danej analizie instrumentalnej;

- współczynnik nachylenia „b”, czyli tzw. współczynnik kalibracyjny, wpływa bezpośrednio na wynik badania; sygnał analityczny próbki pobranej do badania powinien być skorygowany przed obliczeniem stężenia składnika próbki o znaczącą wartość współczynnika przesunięcia „a”;

- statystyczną ocenę znaczenia współczynnika przesunięcia „a” można przeprowadzić obliczając odchylenie standardowe i przedział ufności tego współczynnika. Jeśli współczynnik przesunięcia jest większy od zera, a przedział ufności obejmuje zero to z przyjętym prawdopodobieństwem np.: $p = 0,95$ można uznać, że uzyskana doświadczalnie różna od zera wartość współczynnika przesunięcia jest nieistotna statystycznie, tzn. współczynnik przechodzi przez punkt zero;

- podobnie ocena statystyczna współczynnika nachylenia opierać się będzie na analizie odchylenia standardowego lub przedziału ufności tego współczynnika. Uzyskane w różnym

czasie wartości współczynnika nachylenia, np.: w wyniku kalibracji przeprowadzonej na tym samym przyrządzie, przez różne osoby, przy użyciu innych materiałów pomocniczych, powinny mieścić się w granicach przedziału ufności wcześniej wyznaczonego współczynnika nachylenia;

- współczynnik nachylenia stosowany jest do obliczania granicy oznaczania ilościowego (metody analitycznej) dlatego też ważne jest, aby wartość tego współczynnika nie zmieniła się w czasie w sposób znaczący (statystycznie istotny);

- współczynnik korelacji „r” świadczy o liniowości danej krzywej wzorcowej, a jego wartość powinna się utrzymywać w zakresie 0,998–1,000. W przypadku uzyskania niższych wartości współczynnika korelacji można obliczyć przedział ufności tego współczynnika ($p = 0,95$), aby upewnić się czy wymagana przez nas wartość mieści się w tym przedziale;

- ocena jakości krzywej wzorcowej lub inaczej ocena metody jej przygotowania może być wyrażona odchyleniem standardowym $s_m = s_y/b$ lub współczynnikiem zmienności $v_m = s_m/x$. Odchylenie standardowe s_y jest tzw. odchyleniem standardowym resztowym punktów doświadczalnych (sygnałów analitycznych) uzyskanych podczas kalibracji:

$$s_y = \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - a \cdot \sum y_i - b \cdot \sum (x_i \cdot y_i)}{m - 2}}$$

Przyjmując się, że wartość współczynnika zmienności v_m , wyrażona w procentach nie powinna przekraczać 3%.

Wewnętrzne sterowanie jakości całego procesu analitycznego może być zrealizowane poprzez analizę próbek kontrolnych przygotowanych z wcześniej wymienionych materiałów odniesienia. Laboratorium powinno określić poziom wewnętrznego sterowania jakością. W przypadku długich serii analiz tego samego składnika w danym dniu, może stanowić np.: co 20. próbkę w danej serii analiz. Poziom wewnętrzne sterowanie jakością wynosi wówczas 5%. W przypadku krótkich serii analiz można ustalić, że co najmniej jedna próbka w tej serii będzie próbką kontrolną. Jeżeli w próbce występuje mieszanina wielu składników, to próbkę kontrolną można przygotować tylko z jednego, wybranego składnika takiej mieszaniny. Nie ma potrzeby stosowania próbek kontrolnych w sytuacji wykorzystania wzorca wewnętrznego.

Poza śledzeniem zmienności związanych z analizami laboratoryjnymi, wewnętrzne sterowanie jakością powinno dotyczyć również przyrządów stosowanych do pobierania próbek powietrza w terenie lub wykonywania pomiarów czynników fizycznych. Ocena jakości polegać będzie na sprawdzaniu i rejestrowaniu wskazań tych przyrządów przed i po pomiarze, sprawdzaniem i rejestrowaniem warunków środowiska (jeśli mogą mieć wpływ na pracę tych przyrządów). Wpływ warunków środowiska podczas transportu lub przechowywania pobranych próbek powietrza można ocenić przygotowując tzw. próbkę transportową („zerową” próbę poboru), która poddaje się analizie łącznie z próbkami pobranymi do badań.

Śledzenie parametrów zmienności wewnątrzlaboratoryjnych może być prowadzone za pomocą tzw. kart kontrolnych, np.: kart typu Shewharta (3,4). Teoria kart kontrolnych uznaje występowanie dwóch rodzajów zmienności. Pierwsza z nich jest zmiennością przypadkową, powstałą z przyczyn losowych (błędy przypadkowe). Drugi rodzaj zmienności przedstawia rzeczywistą zmianę w procesie. Taka zmiana może być przypisana jakimś identyfikowalnym przyczynom, które nie są nieodłącznymi częściami procesu analitycznego i które mogą, przynajmniej teoretycznie, być wyeliminowane (błędy systematyczne).

Karta kontrolna jest graficzną metodą prezentowania i porównywania informacji, pochodzących z ciągu próbek reprezentujących bieżący stan procesu analitycznego, z granicami wynikającymi z uwzględnienia jego zmienności własnej.

Podczas stosowania kart kontrolnych możliwe jest wystąpienie dwóch rodzajów błędów.

Pierwszy z nich, zwany błędem pierwszego rodzaju występuje wtedy, kiedy rozpatrywany proces analityczny jest uregulowany, a jakiś punkt pojawia się poza granicami kontrolnymi z przyczyn losowych. W rezultacie wnioskuje się nieprawidłowo, że proces jest nieuregulowany, co pociąga za sobą koszty działań zmierzających do znalezienia przyczyny nieistniejącego problemu.

Drugi błąd zwany jest błędem drugiego rodzaju. Występuje on wtedy, kiedy rozpatrywany proces analityczny jest nieuregulowany, a wygenerowany punkt znajduje się między granicami kontrolnymi z przyczyn losowych. W takim przypadku wnioskuje się nieprawidłowo, że proces jest statystycznie uregulowany, co pociąga za sobą ryzyko uznania wyników nieprawidłowych. Jednakże ryzyko błędu drugiego rodzaju jest funkcją trzech czynników: szerokości granic kontrolnych, stopnia nieuregulowania procesu i liczności próbki. Natura tych czynników jest taka, że wielkość ryzyka błędu drugiego rodzaju można oceniać jedynie bardzo ogólnie.

System Shewharta uwzględnia tylko błąd pierwszego rodzaju, a wartość tego błędu wynosi 0,3% dla granic kontrolnych 3σ (a w praktyce $3s$). Oznacza to, że istnieje prawdopodobieństwo 99,7%, że proces jest statystycznie uregulowany. Zatem, karta kontrolna stanowić będzie metodę ciągłego sprawdzania statystycznej hipotezy zerowej, że proces się nie zmienia.

W laboratorium higieny pracy karty Shewharta mogą znaleźć zastosowanie do monitorowania parametrów zmienności analiz laboratoryjnych w odniesieniu do oznaczanego składnika próbki przy użyciu danego przyrządu pomiarowego, określoną metodą badania. Ponadto w kartach Shewharta mogą być zapisywane wyniki sprawdzeń przyrządów pomiarowych, np.: przepływomierzy, mierników hałasu, wag analitycznych.

Zakłada się, że we wszystkich zastosowaniach kart kontrolnych zmienność wewnątrz próbki podlega rozkładowi normalnemu (Gaussa). Odchylenia od tego założenia będą miały niekorzystny wpływ na funkcjonowanie karty. W każ-

dym wątpliwym przypadku zaleca się testowanie danych na błędy grube, jeśli dane te mają służyć wyznaczaniu wartości normatywnych karty.

Wartości normatywne służą do wykreślenia na karcie linii centralnej (wartości nominalne) i linii ostrzegawczych i kontrolnych. Wynik analizy próbki kontrolnej zamieszcza się w karcie kontrolnej z zadanymi wartościami normatywnymi i bada trendy między kolejnymi wynikami analiz próbek kontrolnych. Wartości normatywne (średnia, odchylenie standardowe) obliczane są po wykonaniu co najmniej 20 analiz materiału kontrolnego. Otrzymane w ten sposób wartości normatywne nanosi się na kartę i porównuje z nimi wyniki następných analiz próbki kontrolnej.

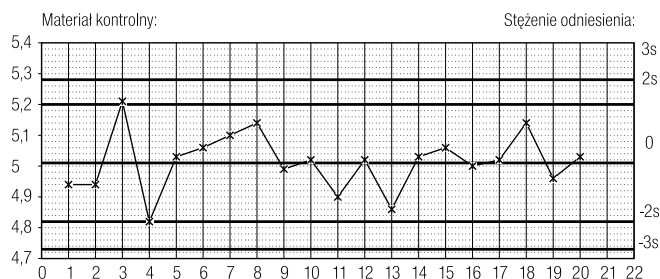
Interpretacja kart Shewharta opiera się na założeniu, że wyniki analiz próbek kontrolnych różnią się jedynie o wartości losowe, rzadko wychodzą poza granice kontrolne. Granice kontrolne stanowią $\pm 3s$, granice ostrzegawcze $\pm 2s$. Interpretacja kart Shewharta może być dokonana również za pomocą tzw. testów konfiguracji (badanie trendów), świadczących o przyczynach wyznaczanych zmienności. W celu zastosowania testów kartę dzieli się na 6 stref, z których każda ma szerokość jednego odchylenia standardowego (ryc. 1).

Według Wheelera (4) można przyjąć 4 testy konfiguracji i podjąć działania korygujące, gdy:

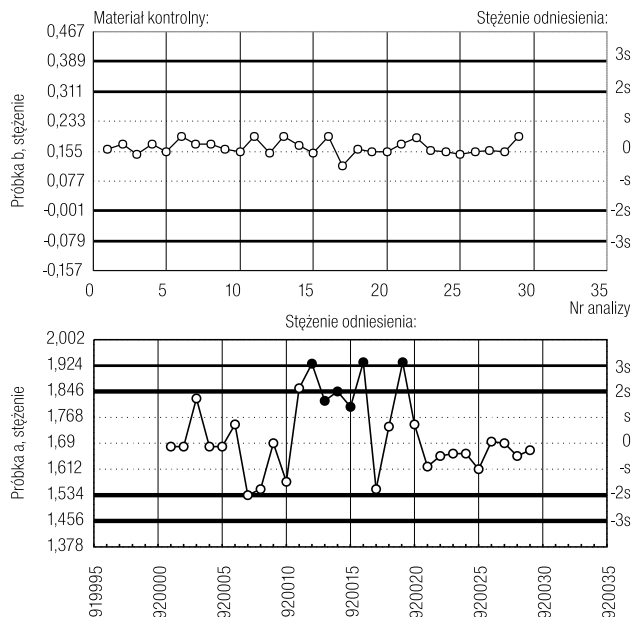
- 1) jeden wynik leży poza granicami $3s$;
- 2) dwa spośród trzech kolejnych wyników leżą po tej samej stronie linii centralnej (wartości należnej) w obszarze między $2s$ i $3s$;
- 3) cztery spośród pięciu kolejnych wyników leżą po tej samej stronie linii centralnej (wartości należnej) w obszarze między $1s$ i $2s$;
- 4) osiem kolejnych wyników leży po tej samej stronie linii centralnej, w obszarze do $1s$.

W przypadku stwierdzenia niestabilnych wartości wyznaczających zakres analityczny (roboczy) metody korzystne jest opracować karty kontrolne dla tego zakresu (ryc. 2). Metoda polega na: analizie próbek o dwóch różnych stężeniach materiału kontrolnego, odpowiadających np. 10 % i 90 % zakresu roboczego metody. Próbkę kontrolną analizuje się łącznie z próbkami rzeczywistymi zgodnie z ustalonym harmonogramem.

Analizę konfiguracji przeprowadza się jednocześnie na dwóch kartach wg kryteriów opisanych przez Westgarda stosując następujące zasady (4,5):



Ryc. 1. Karta kontrolna średniej.



Ryc. 2. Karta Westgarda dwóch wartości średnich zakresu analitycznego metody (punkty zaczernione oznaczają niekorzystną konfigurację).

- 1) jeden wynik na jednej karcie kontrolnej leży powyżej $3s$;
- 2) po jednym wyniku na obu kartach kontrolnych jednocześnie leżą między $2s$ i $3s$ (bez względu na znak);
- 3) dwa kolejne wyniki na jednej karcie kontrolnej znajdują się pomiędzy $2s$ i $3s$ po tej samej stronie linii centralnej;
- 4) trzy kolejne wyniki na jednej karcie kontrolnej znajdują się między $1s$ i $2s$ po tej samej stronie linii centralnej;
- 5) po dwa kolejne wyniki na dwóch kartach kontrolnych jednocześnie leżą między $1s$ i $2s$ po tej samej stronie linii centralnych;
- 6) dziewięć kolejnych wyników na jednej karcie kontrolnej znajduje się między $1s$ i $2s$ (bez względu na znak);
- 7) po pięć kolejnych wyników na dwóch kartach kontrolnych leżą jednocześnie w obszarze do $1s$ po tej samej stronie linii centralnych.

METODY ZEWNĘTRZNEGO STEROWANIA JAKOŚCIĄ

Poza wymienionymi metodami sterowania wewnętrznego laboratorium może stosować metody sterowania zewnętrznego, które w praktyce polegają na uczestniczeniu w różnych programach badania biegłości.

Badania biegłości dla danego rodzaju laboratoriów lub badań mogą być organizowane przez:

- 1) instytucję akredytującą laboratoria;
- 2) inne instytucje, wiodące w danej dziedzinie.

Organizator badania biegłości powinien opracować program tego badania i posiadać pełną dokumentację związaną z prowadzeniem badania oraz udokumentowany system jakości, zgodnie z wymaganiami przewodnika ISO/IEC 43:1997 (5).

Program badania biegłości powinien być udokumentowany i zawierać co najmniej następujące informacje:

- 1) założenia programu,

- 2) zasady organizacji,
- 3) opis materiału kontrolnego i metody jego przygotowania,
- 4) ustalenia dotyczące częstości wykonywania badania,
- 5) wskazanie metod badawczych,
- 6) zasady i kryteria oceny wyników badania biegłości,
- 7) wzór raportu z badania,
- 8) ustalenia dotyczące kontaktu z uczestnikami i reklamacji,
- 9) nazwiska osób odpowiedzialnych za realizację programu.

Uczestnikom badania biegłości należy zapewnić anonimowość, a wynikom poufność. Należy zapewnić możliwość udzielania uczestnikom badania konsultacji, a także szkolenia (na życzenie) personelu najniższych laboratoriów.

Organizator powinien dokonywać okresowych przeglądów programu badania biegłości i wprowadzać konieczne zmiany wynikające z postępu wiedzy w tej dziedzinie.

WYKORZYSTANIE WYNIKÓW REALIZACJI PLANÓW STEROWANIA JAKOŚCIĄ

Laboratorium może wykorzystać wyniki realizacji planów sterowania jakością w sferze doskonalenia metod zarządzania i prowadzenia badań, w tym odpowiednio do, np.:

- 1) inicjowania działań korygujących lub zapobiegawczych,
- 2) wprowadzania zmian do systemu jakości,
- 3) przeprowadzania nieplanowanych auditów wewnętrznych i przeglądów zarządzania,
- 4) śledzenia odchyłań i błędów laboratoryjnych ze względu na naturę ich pochodzenia (przypadkowe, systematyczne),
- 5) identyfikacji badań niezgodnych z wymaganiami,
- 6) walidacji lub rewalidacji metod analitycznych,
- 7) ponownego wzorcowania lub sprawdzania wyposażenia,
- 8) szkolenia personelu lub ograniczenia czynności,
- 9) szacowania niepewności wyniku pomiaru analitycznego.

SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI POMIARU

Laboratorium powinno posiadać procedurę szacowania niepewności wyniku pomiaru (analiz), uwzględniającą etap analityczny i etap pobierania próbek. Dane dotyczące niepewności wyników analiz laboratoryjnych mogą być odnotowane w zapisach laboratoryjnych i/lub zamieszczone w sprawozdaniach z badań. Decyzja o zamieszczeniu informacji nt. niepewności w sprawozdaniach z badań, może być uzgodniona z odbiorcami wyników badań (klientami).

Niepewność pomiaru jest to parametr, związany z wynikiem pomiaru (analizy), charakteryzujący rozrzut wartości, które można w uzasadniony sposób przypisać wielkości mierzonej (6). Przyjmuje się, że wynik pomiaru stanowi najlep-

sze oszacowanie wartości mierzonej, i że wszystkie składniki niepewności włącznie z tymi, które pochodzą od efektów systematycznych, jak na przykład składniki związane z poprawkami lub wzorcami odniesienia, wnoszą swój udział do całkowitej zmienności. Niepewność pomiaru zawiera na ogół wiele składników. Niektóre z nich można wyznaczyć na podstawie rozkładu statystycznego wyników szeregu pomiarów i można je scharakteryzować odchyleniem standardowym. Inne składniki, które mogą być również scharakteryzowane odchyleniami standardowymi, są szacowane na podstawie zakładanych rozkładów prawdopodobieństwa, opartych na doświadczeniu lub na innych informacjach. Przyjmuje się, że niepewność pomiaru (wyniku) odzwierciedla brak wiedzy na temat prawdziwej wartości wielkości mierzonej. Nawet skorygowany wynik pomiaru, o wartość odpowiadającą wykrytemu błędowi systematycznemu, jest ciągle tylko szacowaniem wyniku pomiaru z powodu niepewności wynikającej zarówno z czynników (błędów) losowych (przypadkowych), jak i niedoskonałego szacowania czynników (błędów) systematycznych.

Niepewność wyniku badania czynników szkodliwych w środowisku pracy zawiera wiele składowych związanych z różnymi etapami badania, które można zdefiniować jako:

1. Etap przedlaboratoryjny związany z:

- niedoskonałością techniki pobierania próbek i towarzyszącymi jej niepewnościami,
- zmiennością stężeń oznaczanego czynnika (substancji toksycznej, pyłu) w czasie i przestrzeni środowiska pracy, powodującą 100% lub więcej niepewności (7). Jeżeli laboratorium stosuje strategię stacjonarnego pobierania próbek i przedstawia wynik w postaci średniej geometrycznej, i przedziału ufności wokół tej średniej, to przedział ten można utożsamiać z niepewnością wyniku odpowiadającą zmienności stężeń badanego czynnika w powietrzu (8).

- niepewnością wyznaczania wartości NDS (danej substancji), która również może stanowić pewien problem w budżecie niepewności (9). Jednakże aby nie komplikować i tak już złożonego postępowania, jakim jest identyfikacja składowych niepewności problem ten można pominąć w dalszych rozważaniach.

2. Etap laboratoryjny, w którym źródła niepewności mogą wynikać m.in. z:

- nie w pełni zdefiniowanych wielkości mierzonych,
- niedoskonałego wykonania pomiaru analitycznego włączając w to wpływ odczynników, materiałów pomocniczych itp.,
- niedokładnych odczytów wartości mierzonych z przyrządów pomiarowych,
- wykonania pomiaru poza parametrami granicznymi (sprawności) przyrządu,
- zastosowania wzorców lub materiałów odniesienia o błędnie sprecyzowanej wartości,
- niedokładnych wartości różnego rodzaju współczynników i stałych, pochodzących ze źródeł zewnętrznych, stosowanych do korygowania wyników,

– przybliżeń i założeń zawartych w metodzie analitycznej i postępowania w trakcie pomiaru.

3. Etap polaboratoryjny związany z:

– zaokrągleniem wyników,
– błędami przenoszenia danych z zapisów laboratoryjnych do sprawozdań.

Wszystkie udziały muszą być wyrażone przed połączeniem jako niepewności standardowe, tj. jako odchylenia standardowe lub pochodne. Jeżeli składnik niepewności oszacowano eksperymentalnie na podstawie rozproszenia wyników analiz powtarzanych, a końcowy wynik analizy wyrażono w postaci wartości średniej, to niepewność będzie zdefiniowana jako odchylenie standardowe średniej:

$$s_{\bar{x}} = s / \sqrt{n}$$

Dotyczy to np.: wyników wzorcowania lub sprawdzania przyrządów pomiarowych w laboratorium lub oznaczania danej cechy w materiale odniesienia. W przypadku udziału pojedynczych pomiarów (analiz próbek), jak to ma miejsce w badaniach środowiska pracy, niepewność standardowa będzie wyrażona odchyleniem standardowym lub lepiej współczynnikiem zmienności (względny odchyleniem standardowym) uzyskanym np. w procesie walidacji metody:

$$v = s / \bar{x}$$

Wyróżnia się dwa typy szacowania niepewności standardowej:

■ Typ A – ocena niepewności poprzez statystyczną analizę wyników serii obserwacji (badań tego samego obiektu, próbek),

■ Typ B – ocena niepewności za pomocą środków innych niż stosowanych w typie A, np.:

– wyników wcześniejszych pomiarów (walidacja metody, sterowanie jakością),

– wiedzy i doświadczenia dotyczących zachowania i właściwości badanego materiału i stosowanego przyrządu pomiarowego,

– danych producenta przyrządu pomiarowego,

– danych uzyskanych z wzorcowania (w laboratorium lub poza) lub zawartych w różnego rodzaju świadectwach (certyfikatach),

– danych na temat wartości referencyjnych, zaczerpniętych z piśmiennictwa.

W ogólnym przypadku wielkość mierzona y nie jest rejestrowana bezpośrednio, lecz jest funkcją innych mierzonych wielkości, tzw. wielkości wejściowych: x_1, x_2, \dots, x_n :

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

Aby otrzymać niepewność pomiaru wielkości mierzonej y i tzw. wielkości wyjściowej należy najpierw dokonać szacowania typu A i typu B niepewności wszystkich wielkości wejściowych: x_1, x_2, \dots, x_n , od których zależy wielkość mierzona y , a następnie obliczyć za pomocą odpowiednich wzorów niepewność złożoną wielkości y .

Zależnie od posiadanych informacji sposób postępowania przy szacowaniu niepewności pomiaru typu B może być następujący:

■ jeżeli zakłada się, że wartość wielkości wejściowej x_i leży w przedziale wyznaczonym przez niepewność z prawdopodobieństwem 100% i rozkład możliwych wartości tej wielkości jest równomierny (prostokątny) tzn., że wartość x_i leży gdziekolwiek w tym przedziale (np.: dane o niepewności ze świadectw wzorcowań), to niepewność standardowa powinna być skorygowana następująco:

$$u(x_i) = a / \sqrt{3},$$

■ jeżeli zakłada się, że wartość wielkości wejściowej x_i leży w przedziale wyznaczonym przez niepewność z prawdopodobieństwem 100% i rozkład możliwych wartości tej wielkości przyjmuje się jako symetryczny trójkątny tzn., że przyjęcie przez x_i skrajnych wartości z tego przedziału jest mało prawdopodobne (tzn. leżą bliżej środka przedziału), to niepewność standardowa powinna być skorygowana następująco:

$$u(x_i) = a / \sqrt{6},$$

np.: niepewnością wymagającą tego rodzaju skorygowania może być tolerancja objętości kolby pomiarowej podana przez producenta.

Złożoną niepewność pomiaru wyraża się za pomocą niepewności standardowej złożonej, która jest dodatnim pierwiastkiem kwadratowym ze złożonej wariancji $u_c^2(y)$:

$$u_c(y) = \sqrt{u_1^2(\bar{x}_1) + u_2^2(\bar{x}_2) \dots} = u_n^2(\bar{x}_n),$$

składowe pod pierwiastkiem mogą być niepewnościami standardowymi typu A lub typu B. Zamiast (bezwzględnych) wartości niepewności standardowej do złożenia niepewności można wykorzystać względne niepewności standardowe: $u_c(y) / |y|$.

Niepewność złożona oprócz typowych niepewności laboratoryjnych związanych z wzorcowaniem i/lub badaniem powinna zawierać również niepewności związane z pobraniem próbek, tj. związane z niepewnościami przyrządów stosowanych do pobierania próbek.

Niepewność pomiaru można również wyrazić za pomocą tzw. niepewności rozszerzonej U . Miarą niepewności rozszerzonej jest przedział ufności wokół wartości zmierzonej, w którym z określonym prawdopodobieństwem można spodziewać się wystąpienia większej frakcji rozkładu wartości mierzonych, przypisanych do danej wartości y ($y = y \pm U$). Niepewność rozszerzoną otrzymuje się mnożąc niepewność standardową przez współczynnik rozszerzenia k tj.: $U = k \cdot u_c(y)$.

Wartość współczynnika rozszerzenia k zależy od przyjętego prawdopodobieństwa. Przyjmuje się $k = 2$ dla prawdopodobieństwa $p = 95,75\%$.

W celu ustalenia wartości niepewności można przyjąć następujące postępowanie:

1. Ustalić zależność między wartością mierzoną (wyjściową) y a wielkościami wejściowymi x_i w postaci matematycznej;

2. Rozpoznać wszystkie źródła błędów systematycznych i wprowadzić poprawki;

3. Ustalić wszystkie źródła niepewności typu A i typu B;
4. Obliczyć niepewności standardowe dla wielkości wejściowych x_i typu A i typu B;
5. Odnieść niepewności standardowe $u(x_i)$ wszystkich wielkości wejściowych do wielkości wyjściowej przez obliczenie odpowiednich pochodnych cząstkowych;
6. Obliczyć niepewność standardową złożoną wielkości wyjściowej;
7. Obliczyć niepewność rozszerzoną przez pomnożenie niepewności złożonej przez odpowiedni współczynnik rozszerzenia.

Pomocne przy identyfikacji źródeł niepewności i sporządzeniu odpowiedniego budżetu niepewności może być opracowanie diagramu przyczynowo/skutkowego (ryc. 3). Istotne jest założenie, że nie wszystkie składniki mają znaczący udział w niepewności złożonej; w rzeczywistości tylko niewielka ich liczba ma znaczący udział. Przyjmuje się, że można wykluczyć z budżetu niepewności składniki o niepewności mniejszej niż 1/3 część największej wartości (10). Należy również eliminować powtarzające się składniki niepewności, jak zaznaczono na ryc. 3. Niektóre dane wykorzystane do konstrukcji diagramu będą pochodzić z procesu walidacji metody np.: dotyczące niepewności precyzji lub niepewności odzysku oznaczanego czynnika z zastosowanego pochłaniacza (11). Niepewność precyzji wyrażona jest względnym odchyleniem standardowym (współczynnikiem zmienności). Niepewność odzysku jest niepewnością złożoną wyrażoną jako:

$$u_{c(RR)} = RR \cdot \sqrt{\left(1 - \frac{\bar{x}}{c_{ref}}\right)^2 + \left(\frac{u_{c_{ref}}}{c_{ref}}\right)^2 + \left(\frac{\bar{x}}{s}\right)^2},$$

w którym

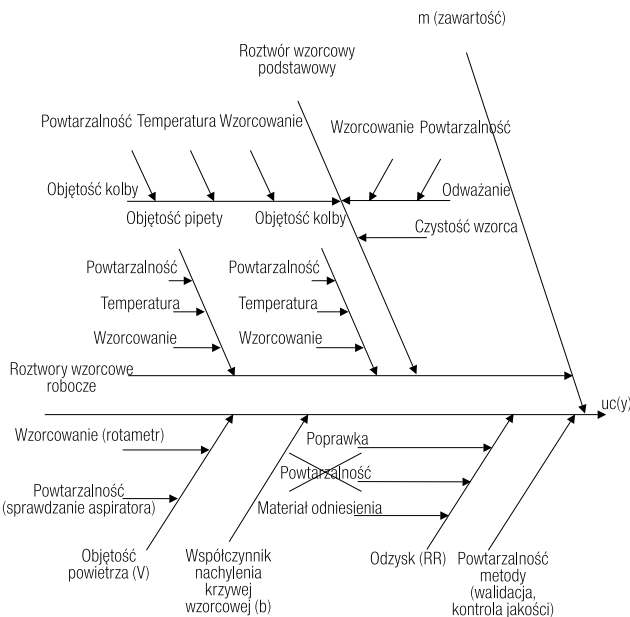
$$1 - \frac{\bar{x}}{c_{ref}}$$

jest niepewnością związaną z błędem systematycznym utożsamianym z niepełnym odzyskiem; można nie brać pod uwagę tej składowej niepewności, jeżeli wynik badania skorygowany jest za pomocą współczynnika odzysku; s/\bar{x} stanowi niepewność precyzji;

$$\frac{u_{c_{ref}}}{c_{ref}}$$

jest niepewnością względną cechy materiału odniesienia stosowanego w badaniu odzysku.

Laboratoria higieny pracy, stosujące strategię stacjonarnego i wyrzutowego pobierania próbek, mogą przyjąć, że niepewnością wyniku badania jest obliczony przydział ufności średniej geometrycznej. Zwykle niepewność ta będzie znacznie większa od tej, którą stwierdzono w etapie analitycznym, dlatego też niepewność etapu analitycznego jeśli jest to uzasadnione może być pominięta w budżecie niepewności.



Ryc. 3. Schemat przyczyn i skutków (możliwe źródła niepewności).

Stosując metody dozymetryczne pobierania próbek (ciągły pomiar podczas zmiany roboczej w strefie oddychania osób narażonych), złożoną niepewność końcowego wyniku można utożsamiać z niepewnością etapu laboratoryjnego i niepewnością przyrządów stosowanych do pobierania próbek.

PIŚMIENNICTWO

1. PN-EN ISO/IEC 17025:2001: Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2001.
2. PN-EN 482:2002: Powietrze na stanowiskach pracy. Ogólne wymagania dotyczące procedur pomiarów czynników chemicznych. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 2002.
3. PN-ISO 8258+AC1: Karty kontrolne Shewharta. Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa 1996.
4. Dobecki M. [red.] Zapewnienie jakości analiz chemicznych. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 1997.
5. ISO/IEC nr 43-1: Guide. Proficiency testing by interlaboratory comparisons. I. Development and operation of proficiency testing schemes. International Organization for Standardization, Geneva 1996.
6. Przewodnik. Wyrażanie niepewności pomiaru. GUM, Warszawa 1999.
7. Leidel N.A., Busch K.A., Lynch J.R.: Occupational Sampling Strategy Manual. NIOSH, Cincinnati 1997.
8. PN-Z-04008.07:2002: Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników. Polski Komitet Normalizacyjny, 2002.
9. Czerczak S.: Najwyższe dopuszczalne stężenia (NDS) w środowisku pracy. W: Indulski J.A. [red.] Higiena Pracy. Instytut Medycyny Pracy, Łódź 1999.
10. EURACHEM/CITAC: Przewodnik. Wyrażanie niepewności pomiaru analitycznego. Biuletyn Informacyjny POLLAB 2002; 2 (37).
11. Dobecki M.: Walidacja metod badań chemicznych i pyłowych zanieczyszczeń powietrza na stanowiskach pracy. Podst. Met. Oceny Środ. Pr. 2000; 16 (3): 5–14.