



BOLESŁAW JERZAK

Bolesław Jerzak

Niepewna doskonałość czy pewna niedoskonałość

CZYLI O DAŻENIU DO IDEAŁU METROLOGICZNEGO

Metrologia chemiczna zagościła na dobre w wielu polskich laboratoriach, a jej podstawowe wymagania są przez wszystkich coraz lepiej rozumiane i chętniej akceptowane.

To niewątpliwie bardzo pozytywne zjawisko ma jednak, jak to się często zdarza, pewne obszary wymagające przedyskutowania.

Podobnie jak w przypadku wielu innych nowych dziedzin, powstała grupa ortodoksyjnych wyznawców metrologii w chemii, której poglądy coraz częściej zniekształcają pierwotne założenia tej gałęzi nauki o pomiarach. Działają oni zarówno po stronie „komercyjnej” (wśród wytwórców i dystrybutorów odczynników i materiałów odniesienia), jak i w laboratoriach, co budzi znacznie większe zaniepokojenie. Jest to zjawisko występujące w całej Europie, ale z różnych przyczyn, także ekonomicznych, widoczne najwyraźniej w „nowych” krajach UE.

Zanim przejdziemy do wykazania, dlaczego drobiazgowo stosowanie się do wszystkich powszechnie uznawanych i akceptowanych zasad może być niepokojące, przypomnijmy, do czego dąży metrologia:

Podstawowym dążeniem metrologii jest takie ujednoczenie sposobu działania narzędzi pomiarowych oraz jednostek miar, aby niezależnie od miejsca i czasu wykonania pomiar dawał taki sam wynik w granicach wyznaczonych niepewności pomiarów.

W przypadku metrologii chemicznej przyjęto, że podstawowymi elementami prowadzącymi do harmonizacji wyników pomiarów chemicznych są:

- walidacja metod analitycznych,
- określanie niepewności,
- spójność pomiarowa,
- materiały odniesienia,
- badania biegiłości.

Jednocześnie należy pamiętać o tym, że wprowadzenie w życie zasad metrologii chemicznej nie zmienia zasad zapewnienia jakości stosowanych od dawna w laboratoriach. Bardzo dobrze ujęte zostało to przez E. Bułską i P.D.P Taylora w artykule „Wybrane aspekty metrologii chemicznej” (rozdział 4 w monografii „Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym”, CEEAM, Gdańsk 2003, http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka_polska/) „Oczywiste jest, że wprowadzenie zasad metrologii w pomiarach chemicznych nie wpływa w zasadniczy sposób na podstawy chemii analitycznej. Stosowane od wielu lat zasady dobrej praktyki laboratoryjnej

oraz fachowa wiedza w zakresie metod pomiarowych pozostaje podstawową wartością dobrego chemika analityka”.

Po tym wstępie przejdźmy do meritum: mam zamiar próbować przekonać Czytelników, że nie zawsze to, co wydaje się najbardziej poprawne z punktu widzenia metrologicznego, jest w pełni zgodne z zasadami, które służą zapewnieniu jakości wyników uzyskiwanych przez laboratorium. Innymi słowy – do wszystkiego należy podchodzić z odpowiednią dozą ostrożności i zdrowego rozsądku.

Obydwa problemy, które omówione będą poniżej, dotyczą materiałów odniesienia i stawianych im wymagań. Należy podkreślić, że termin „materiały odniesienia” nie dotyczy w tym przypadku materiałów certyfikowanych i obejmuje wszelkiego rodzaju wzorce chemiczne i roztwory wzorcowe.

Nie ulega wątpliwości, że wyniki opisujące właściwości tych materiałów (stężenie poszczególnych substancji w roztworze, czystość substancji) wytwórcy powinni podawać z niepewnością – w taki sposób powinien być podawany każdy wynik pomiaru chemicznego. Problem zaczyna się w momencie, kiedy użytkownicy dążą do stworzenia specyficznej, nigdzie oficjalnie nieopisananej hierarchii materiałów odniesienia: na jej szczycie znajdują się materiały, dla których wartości podano z pełną niepewnością rozszerzoną i opisano sposób jej obliczania odpowiednimi wzorami. Część środkową stanowią te materiały, dla których podano wyniki z niepewnością inną niż rozszerzona, ale podano sposób jej obliczenia (np. niepewność statystyczna), natomiast najniżej znajdują się te, dla których niepewność podano w sposób niezdefiniowany (np. oszacowano). I cóż w tym złego, zapyta zapewne większość z Czytelników, w końcu każdy wybiera produkty, które darzy największym zaufaniem. Trudno zaprzeczyć, warto jednak zdać sobie sprawę z tego, że w tym przypadku kryterium oceny jakości materiału jest wybrane niezbyt szczęśliwie. Tak się fatalnie składa, że wśród materiałów odniesienia, nawet tych z podaną niepewnością rozszerzoną wyników, zdarzają się takie, które obarczone są zwyczajnymi błędami dotyczącymi identyfikacji substancji, jej obecności w mieszaninie, wartości stężeń ... Skandal? Bez

wątpienia, ale za ten skandal w poważnym stopniu odpowiadają, niestety, odbiorcy. Stała presja na dwa czynniki: „TANIEJ” i „SZYBCIEJ” jest w tym przypadku w zdecydowanej sprzeczności z trzecim: „LEPIEJ”. Działa tu znane z ekonomii prawo Kopernika – Grishama: Pieniądz (materiał odniesienia) gorszy wypiera lepszy. Wypiera, ponieważ jest tańszy, a cena jest z reguły jednym z najważniejszych kryteriów wyboru materiału. Prowadzi to do swoistej spirali wymuszanej przez wolny rynek: aby zadowolić Klienta, dąży się do poprawy zawartości dokumentacji towarzyszącej materiałom odniesienia, podania możliwie pełnego budżetu niepewności itp., ale potem do głosu dochodzi „TANIEJ” i „SZYBCIEJ”, w efekcie czego stężenia substancji w roztworze wzorcowym bywają dwa razy mniejsze (albo 10 razy większe) od deklarowanych, jednej z substancji we wzorcowym roztworze mieszanym po prostu może brakować lub na opakowanie substancji wzorcowej przyklejono niewłaściwą etykietę. Wszystkie te przypadki to nie wymysł – wydarzyły się w rzeczywistości, narażając użytkowników na straty, często dość poważne. Nie trzeba nikogo przekonywać, że materiał odniesienia z certyfikatem o najwyższej nawet jakości, ale o innym niż deklarowany składzie, jest bardziej niż bezużyteczny – może być bardzo szkodliwy.

Jeżeli jednak będziemy z zasady kwestionować jakość materiałów odniesienia, jaki sens ma ich nabywanie i jak w ogóle prowadzić analizy? Trudno wyobrazić sobie, że laboratorium każdorazowo we własnym zakresie potwierdzać będzie jakość stosowanych wzorców analitycznych. Oczywiście byłby to absurd, jest wyjście znacznie prostsze.

Przy wprowadzaniu do laboratorium nowego typu analiz lub przy rozpoczęciu rozwiązywania nowego problemu warto zaopatrzyć się w dwa identyczne lub możliwie zbliżone do siebie składem materiały odniesienia, najlepiej pochodzące od różnych producentów, przy czym jakość dokumentacji towarzyszącej tym materiałom nie jest najważniejsza (oczywiście pod warunkiem dostarczenia koniecznego minimum informacji). Jeżeli nie stwierdzi się różnic pomiędzy tymi dwoma materiałami, można uznać, że obydwa sporządzone są bezbłędnie i do dalszej rutynowej pracy wytypować jeden z nich. Ewentualne błędy, jakie wytwórca może popełnić przy sporządzaniu kolejnych partii materiału, wychwycone zostaną w trakcie normalnej kontroli jakości uzyskiwanych wyników.

Takie rozwiązanie niewątpliwie podnosi nieco koszty analiz, ale:

- przy dłuższej serii analiz wzrost ten nie będzie praktycznie zauważalny,
- w bardzo wielu przypadkach straty spowodowane błędnymi wynikami analiz przekraczają o wiele rzędów wielkości dodatkowy koszt.

Tylko ten, kto nie przeżył rozterki związanej z zakwestionowaniem wyników wykonywanych przez siebie analiz, nie doceni wagi drugiego z tych argumentów.

Drugi problem dotyczy przypisywania ogromnego znaczenia deklarowanemu terminowi ważności materiałów odniesienia. Jest oczywiste, że nikt nie chce kupować materiałów, dla których czas gwarancji producenta wynosi miesiąc lub dwa, ale ostatnio standardem staje się wymaganie okresu dwu- lub trzyletniego. Przyczyny tego stanu można zrozumieć – poszukiwanie oszczędności we wszystkich możliwych (a czasami także niemożliwych) miejscach skłania do możliwie oszczędnego używania wzorca przez możliwie długi okres. Odległy termin ważności daje w tym przypadku poczucie działania zgodnie z obowiązującymi zasadami. I dość często jest to prawda, niezbędne jest jednakże wzięcie pod uwagę następujących zasad i czynników:

1. Podany przez producenta okres ważności obowiązuje wyłącznie do momentu pierwszego otwarcia opakowania przez użytkownika i to pod warunkiem uprzedniego przechowywania materiału w zalecanych warunkach. Nie oznacza to, że po otwarciu opakowania wzorec jest bezwartościowy, ale odpowiedzialność za jego jakość ponosi użytkownik.
2. Reguły przyjęte powszechnie wśród producentów i dystrybutorów materiałów odniesienia narzucają obowiązek zawiadomienia o ewentualnych wadach materiałów wszystkich klientów, którzy nabyli je w ciągu roku przed momentem ujawnienia wady. Oznacza to, że starsze materiały odniesienia powinny być traktowane ze wzmożoną ostrożnością.
3. Podobnie wygląda sprawa reklamacji. Można mieć wątpliwości, czy producent uzna reklamację dotyczącą wzorca zakupionego przed trzema laty – w jaki sposób nabywca mógłby udowodnić fakt przechowywania wzorca we właściwych warunkach?
4. Wiele substancji (np. niektóre wzorce pestycydów fosforoorganicznych) pakowane są w atmosferze gazu obojętnego i tylko w takich warunkach gwarantowana jest stałość ich składu. Możemy tylko przypuszczać, co dzieje się w wielokrotnie otwieranym opakowaniu takiego materiału, kiedy gaz obojętny zastąpiony został prawdopodobnie całkowicie powietrzem o normalnej wilgotności.

A więc i w tym przypadku kluczowe znaczenie mają nie tyle dane zawarte w dokumentacji, ale przywołana powyżej „fachowa wiedza w zakresie metod pomiarowych” oraz dobra znajomość właściwości analizowanych substancji. Oczywiście nie znaczy to, że można lekceważyć zawartość certyfikatów i atestów! Chodzi wyłącznie o zachowanie umiaru i równowagi.

Kończąc, nie mogę powstrzymać się przed zacytowaniem anegdoty o przedwojennym malarzu nazwiskiem Styka. Otrzymał on kiedyś zlecenie na namalowanie obrazu przedstawiającego Chrystusa. Aby podkreślić wagę tematu, w trakcie malowania przez cały czas klęczał, a kiedy był już bliski ukończenia dzieła, Chrystus z obrazu odezwał się: „Słuchaj, Styka, ty mnie nie maluj na klęczkach, ty mnie dobrze maluj”.

Wydaje się, że stosowanie się do tego zalecenia jest korzystne nie tylko w chemii analitycznej... ■