



EWA BULSKA

Wydział Chemii,
Uniwersytet Warszawski

Zgodnie z wymaganiami normy ISO/IEC 17025 laboratorium jest zobowiązane do znajomości niepewności pomiaru dla prowadzonych badań.

Ewa Bulska

Pobieranie próbek

KONTROWERSYJNY ELEMENT BUDŻETU NIEPEWNOŚCI

W pomiarach chemicznych określenie „pobieranie próbek” może być rozumiane w dwojaki sposób: (a) jako pobieranie reprezentatywnej porcji materiału z badanego obiektu; (b) jako pobieranie n porcji materiału z dostarczonej do laboratorium próbki. W każdym z tych przypadków inne jest znaczenie przypisanej pobieraniu próbek niepewności.

Zgodnie z wymaganiami normy ISO/IEC 17025 laboratorium jest zobowiązane do znajomości niepewności pomiaru dla prowadzonych badań. W konsekwencji wymaga to od laboratorium szczegółowej analizy wszystkich, możliwych do zidentyfikowania czynników wpływających na wynik pomiaru. W przewodniku GUM znaleźć można niezwykle istotne sformułowanie wskazujące na szczególne wymagania odnośnie wyznaczania niepewności:

„...wyznaczanie niepewności nie jest nigdy postępowaniem rutynowym, nie jest również jedynie operacją czysto matematyczną; wymaga szczegółowej wiedzy o naturze mierzonej wielkości oraz o stosowanej procedurze pomiarowej...”

[GUM § 3.4.8]

W związku z tym laboratorium, chcąc spełnić wymagania klienta i dbać o jego pełne zadowolenie i zaufanie, powinno na etapie ustaleń z klientem w sposób jednoznaczny określić cel badań oraz jednoznacznie zdefiniować wielkość mierzoną. Istotny jest również wybór metody pomiarowej, wielkość próbki i sposób jej pobrania. Na tym etapie istotna jest decyzja odnośnie tego, czy wynik badania dotyczy jedynie porcji próbki dostarczonej do laboratorium, czy też dotyczy całego badanego obiektu. W pierwszym przypadku laboratorium odpowiada tylko za dostarczoną próbkę i powinno, zgodnie z wymaganiami dokumentu EA 4/16, zapisać w sprawozdaniu z badań, że wynik i przypisana niepewność stosują się do dostarczonej do laboratorium próbki i nie mogą być stosowane do całego obiektu.

Zasadne są jednak starania laboratorium w kierunku zrozumienia problemu klienta i celu prowadzonych badań. Nawet jeśli laboratorium nie uczestniczy w pobieraniu próbek z danego obiektu, może aktywnie wspomóc klienta na etapie negocjacji ustaleń odnośnie prowadzonych badań i wymaganej niepewności realizowanych pomiarów. Warto wspólnie z klientem zdefiniować, jaki jest cel prowadzenia pomiarów, czy istotna jest wiedza o właściwościach dostarczonej do laboratorium próbki

(informacja bieżąca), czy wiedza o właściwościach całego badanego obiektu w czasie i/lub w przestrzeni. W tym drugim przypadku odpowiedni sposób próbkowania obiektu (czas i miejsce pobierania próbek) wpływają w istotny sposób na podejmowane na podstawie otrzymanych wyników decyzje.

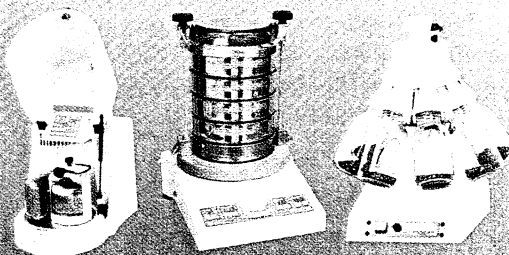
W kontekście tych rozważań określenie „PRÓBKĄ” również może być rozumiane dwojako, jako próbka będąca do dyspozycji laboratorium, czyli dostarczona przez klienta porcja badanego obiektu, lub jako próbka w stanie naturalnym, na przykład: gleba w polu; woda w płynącej rzece; zboże w wagonie kolejowym. Jeżeli dostarczona do laboratorium porcja materiału ma w założeniu reprezentować dany obiekt, to wymogiem podstawowym jest, aby próbka ta odzwierciedlała w sposób reprezentatywny cechy badanego obiektu. Idąc tym tropem, warto również pamiętać, że pobieranie próbki i związana z tym niepewność może dotyczyć bądź procesu pobierania reprezentatywnej porcji mate-

FRITSCH

Fritsch GmbH Laborgerätebau
Industriestrasse 8
D - 55758 Idar - Oberstein / NiemcyTelefon +49 - 6784 - 70-0
Fax +49 - 6784 - 70-11
E-Mail info@fritsch.de

Profesjonalne przyrządy laboratoryjne

- | | |
|--------------|---------------------------------------|
| PULVERISETTE | - do rozdrabniania, |
| ANALYSETTE | - do określania rozkładu uziarnienia, |
| LABORETTE | - do dzielenia i podawania |



zapewnia dostawę sprzętu,
autoryzowany serwis gwarancyjny i pogwarancyjny,
doradztwo techniczne,
umieszczenia z atestem IQ, QO i szkolenia

Generalny Przedstawiciel w Polsce:

PPUP SILESIA PROJEKT Sp. z o.o.

40-705 KATOWICE ul. Żeromskiego 7

tel. 0 32 782 93 76 fax 0 32 202 33 46

e-mail: silesiap@ilesia-projekt.com.pl

riału z badanego obiektu (próbka w stanie naturalnym), bądź procesu pobierania n porcji materiału z dostarczonej do laboratorium próbki (próbka będąca do dyspozycji laboratorium). Jednoznaczne

na etapie dyskusji o budżecie niepewności i jego składowych związanych z pobieraniem próbek. W punkcie 5.4.6.2 normy ISO/IEC 17025:2005 podane jest, że laboratoria badawcze powinny

Obiekt badany

(próbka w stanie naturalnym):

obiekt, dla którego poszukiwane są informacje o jego właściwościach, które mogą być wyrażone ilościowo. Obiektem może być jednostkowe opakowanie/porcja (na przykład: butelka soku; puszka mięsna; porcja moczu porannego; porcja oleju silnikowego z samolotu po przylocie z trasy). Obiektem może być produkcja soku w firmie X; dzienna dieta dziecka; woda płynąca w rzece Y).

Próbka pierwotna:

pobrana z badanego obiektu i dostarczona do laboratorium jednorazowa porcja próbki.

Próbka analityczna:

pobrana z próbki pierwotnej porcja materiału do przeprowadzenia pomiaru.

Postępowanie z próbka w celu otrzymania n równoległych wyników:

Próbka pierwotna $\rightarrow n$ próbek analitycznych

$\rightarrow$ przygotowanie n próbek analitycznych (np: mineralizacja, ekstrakcja, rozcieńczanie itp.) $\rightarrow$ pomiar wielkości mierzonej (pomiar pH, pomiar absorpcji)

Próbka pierwotna $\rightarrow$ przygotowanie próbki pierwotnej (np: mineralizacja, ekstrakcja, rozcieńczanie itp.) $\rightarrow n$ próbek analitycznych $\rightarrow$ pomiar wielkości mierzonej (pomiar pH, pomiar absorpcji)

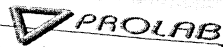
zdefiniowanie tych dwóch różniących się od siebie w swojej istocie procesów pobierania próbki jest niezmiernie istotne, a niestety jest często mylone

mieć i stosować procedury szacowania niepewności pomiaru. Zgodnie z definicją matematyczną pomiar to zbiór operacji mających na celu wyznaczenie wartości wielkości. Oznacza to, że pomiarem nazywamy czynności, po których wykonaniu możemy stwierdzić, że w chwili pomiaru dokonanego w określonych warunkach, przy zastosowaniu takich to środków i wykonaniu takich to czynności, wielkość mierzona X miała wartość $a \leq x \leq b$.

Biorąc po uwagę definicję pojęcia „pomiar”, można wnioskować, że niepewność pomiaru dotyczy zbioru czynności (operacji) związanych bezpośrednio z pomiarem. W tym kontekście pobieranie próbek to przygotowanie z dostarczonej do laboratorium próbki n równocennych porcji materiału, z których każda jest nazywana próbka analityczną. Dzięki temu możliwe jest przeprowadzenie n równoległych pomiarów, prowadzących do uzyskania n równocennych wyników, będących podstawą analizy statystycznej zastosowanego procesu pomiarowego. Opisane wyżej dwa scenariusze pokazują, w jaki sposób możliwe jest uzyskanie n wyników dla próbki pierwotnej.

■ W pierwszym przypadku analityk przygotowuje n próbek analitycznych z dostarczonej do laboratorium próbki pierwotnej, następnie każda z n porcji jest poddana odpowiedniej procedurze przygotowania próbki, a końcowym etapem jest wykonanie n równoległych pomiarów z wykorzystaniem danej techniki pomiarowej.

■ W drugim przypadku analityk wykonuje wszystkie niezbędne czynności wynikające z opracowanej procedury przygotowania próbki do pomiaru, a dopiero po przygotowaniu próbki (na przykład po przeprowadzeniu całej porcji do roztworu) pobierane jest n porcji, dla których następnie wykonuje się



www.prolabgliwice.com.pl

szkolenia i oprogramowanie

- niepewność pomiarów
- walidacja metod
- sterowanie jakością
- spójność pomiarowa
- audyty wewnętrzne
- międzylaboratoryjne badania biegłości
- nadzorowanie wyposażenia pomiarowego

ISO 9001 · ISO 17025 · ISO 5725 · ISO 13528 · ISO 19011

PROLAB
Biuro Naukowo Techniczne
Józef Izdorczyk

Tel./Fax: (0-32)2380331
44-100 Gliwice, ul. Sowińskiego 5
biuro@prolabgliwice.com.pl (marketing)
prolab@poczta.onet.pl (sprawy techniczne)

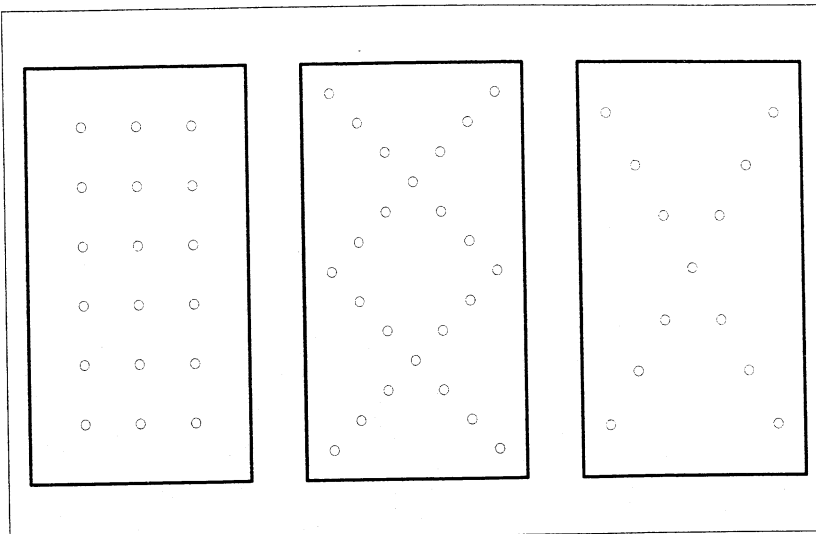
n równoległych pomiarów z wykorzystaniem danej techniki pomiarowej.

W obu przypadkach wynik badania dotyczy jedynie próbki pierwotnej, czyli dostarczonej do laboratorium porcji materiału, a ewentualne wnioski mogą odnosić się jedynie do tej próbki. Rozrzut uzyskanych wartości, wyrażony jako odchylenie standardowe wyników dla n próbek analitycznych, odzwierciedla jednorodność danej próbki pierwotnej, niepewność związaną z pobieraniem i przygotowaniem próbek analitycznych oraz niepewność samego procesu pomiarowego.

Oczywiste jest, że zgodnie z wymaganiem punktu 5.4.6.3 normy ISO/IEC 17025:2005, analityk powinien przy szacowaniu niepewności pomiaru uwzględnić wszystkie składniki niepewności, które są istotne w danej sytuacji, z wykorzystaniem odpowiednich metod analizy. Oznacza to konieczność uwzględnienia między innymi cech stosowanego szkła miarowego, informacji ze świadectw wzorcowania wagi i odważników, informacji odnośnie wzorców i materiałów odniesienia. Te informacje stanowią dodatkowe składowe budżetu niepewności, a wartość odchylenia standardowego n pomiarów reprezentuje składową związaną z pobieraniem próbek w rozumieniu otrzymania i przygotowania n równocennych porcji materiału z dostarczonej do laboratorium próbki. Warto w tym miejscu podkreślić, iż otrzymany wynik niesie za sobą jedynie informację bieżącą, czyli informację na temat badanej cechy dla danej, ściśle określonej porcji materiału pobranej ze ściśle określonego miejsca i w określonym czasie.

W wielu jednak przypadkach zlecane do laboratorium pomiary są częścią szerszych badań, a celem prowadzonych pomiarów jest poznanie właściwości całego obiektu lub określenie, w jaki sposób zmieniają się badane cechy w czasie i/lub w przestrzeni. W takich przypadkach klient może dostarczyć do laboratorium większą liczbę próbek pobranych z różnych miejsc i/lub w różnym czasie. Celem badań może być na przykład określenie zmienności zawartości kadmu w glebie na danym terenie lub określenie profilu stężenia fenolu w rzece w ciągu miesiąca. W takich przypadkach pobranie n próbek z badanego obiektu (z różnych miejsc lub o różnych porach) i otrzymanie odpowiednio n wyników nie może być podstawą oceny statystycznej niepewności pobierania próbek. Powstaje więc pytanie, w jaki sposób można oszacować niepewność pobierania próbek z badanego obiektu? Próba odpowiedzi na to pytanie wymaga przede wszystkim zastanowienia się, jaki jest cel badań, czy celem jest poznanie średniej wartości danej cechy w całym obiekcie, czy też właśnie poznanie jej zmienności.

W pierwszym przypadku należy podjąć wszelkie starania w kierunku uzyskania reprezentatywnej dla danej cechy porcji próbki (łatwiej to osiągnąć,



Rys. 1. Różne sposoby ułożenia punktów, z których pobierane są próbki gleby przy badaniu jej stopnia zanieczyszczenia. Czy w każdym przypadku otrzymamy taki sam wynik?

zwiększając wielkość próbki), w drugim przypadku należy jednoznacznie i szczegółowo określić scenariusz pobierania próbek, tak aby widoczna była zmienność danej cechy. Może to oznaczać zarówno określenie miejsc, jak i częstotliwości pobierania próbek. Na rysunku 1 pokazano przykładowe sposoby ustawienia punktów, z których pobrano próbki gleby. Zakładając, że gleba jest jednorodna odnośnie badanej cechy, bez względu na zastosowany układ otrzymany wynik powinien być taki

Wypożyczenie laboratoriów 20000 wyróbów najwyższej jakości

Skontaktuj się z nami.
Zamów bezpłatny katalog
lub folder.



METIMEX® - Laboratory Equipment
ul. Górnicza 10
44-120 PYSKOWICE
Tel./Fax: (032) 233-24-72
e-mail: metimex@neostrada.pl

Nasi Partnerzy to firmy:

BELEC
(www.belec.de)



» spektrometry iskrowe przenośne i stacjonarne

BREITLÄNDER
(www.breitlander.de)



» wzorce analityczne i fizykochemiczne
» urządzenia laboratoryjne do przygotowania próbek

FLUXANA
(www.fluxana.de)



» akcesoria do analizy XRF
» urządzenia do preparatyki próbek

HD Elektronik und Elektrotechnik
(www.hdelektronik.de)



» urządzenia do stapiania próbek do analizy XRF, AAS i ICP

ÖGUSSA
(www.oegussa.at)



» wyroby laboratoryjne ze stopów metali szlachetnych

X-Ray Support Group
(www.xrfsupport.com)



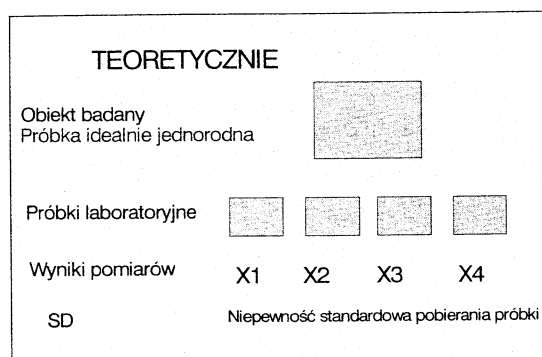
» pomoc analityczna

sam w zakresie przypisanej niepewności. W praktyce można spodziewać się, że wyniki będą różniły się znacznie między sobą, stąd niezmiernie ważny jest świadomy wybór sposobu pobierania próbek. Pozostaje jednak pytanie, w jaki sposób szacować niepewność pobierania próbek w tym przypadku. Dlatego przedyskutujmy różne sytuacje:

Przypadek teoretyczny:

obiekt idealnie jednorodny

Jeżeli badany obiekt jest idealnie jednorodny, to pobranie n porcji materiału, bez względu na ich wielkość, prowadzi do otrzymania n równoległych wyników, a odchylenie standardowe tych wyników reprezentuje składową budżetu niepewności związaną z pobieraniem próbek.

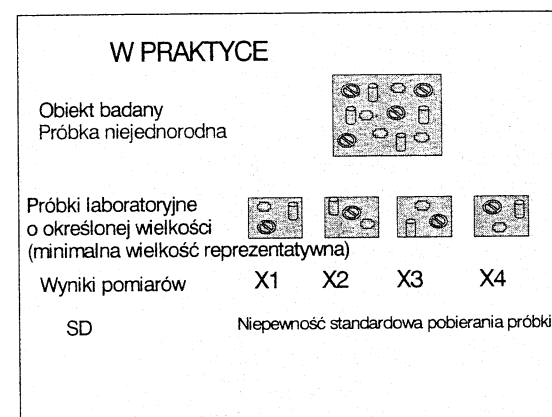


Przypadek rzeczywisty:

obiekt niejednorodny, ale próbki pierwotne laboratoryjne są reprezentatywne

W rzeczywistości każdy obiekt wykazuje pewną niejednorodność odnośnie swoich właściwości, a stopień tej niejednorodności może różnić się znacznie. Zakładając jednak, że jesteśmy w stanie określić najmniejszą wielkość próbki pierwotnej, która jest reprezentatywna dla danej cechy, to pobranie n próbek o odpowiedniej wielkości prowadzi do otrzymania n równoległych wyników, a odchylenie standardowe tych wyników, podobnie jak w poprzednim przypadku, reprezentuje składową budżetu niepewności związaną z pobieraniem próbek.

Dobrym przykładem są materiały odniesienia o certyfikowanej wartości danej cechy w zakresie minimalnej reprezentatywnej odważki. Jeżeli zastosujemy się do zaleceń producenta odnośnie odważanej porcji materiału, to do otrzymanego wyniku możemy przypisać podaną w specyfikacji wartość niepewności.



Przypadek rzeczywisty:

obiekt niejednorodny, a próbki pierwotne nie są reprezentatywne

W tym przypadku nie jesteśmy w stanie pobrać próbki, która w sposób reprezentatywny odzwierciedla cechy badanego obiektu lub z założenia pobieramy próbki tak, aby zaobserwować zmienność badanej cechy w czasie lub w przestrzeni. W tym przypadku odchylenie standardowe n wyników, nie reprezentuje składowej budżetu niepewności związanej jedynie z pobieraniem próbek. Wartość odchylenia standardowego obejmuje zarówno proces pobierania próbek, jak i składową wynikającą z różnorodności rozmieszczenia danej cechy. Oznacza to, że zmienność danej cechy, wynikająca bądź to z pierwotnych właściwości badanego obiektu (na przykład zróżnicowana zawartość selenu w różnych organach rośliny), bądź też ze zmienności zachowania się obiektu (zawartość pyłów w powietrzu w ciągu doby), nie jest *sensu stricte* składową budżetu niepewności.



Promochem

Badania biegłości laboratoriów Najszerza oferta w Europie!

- Analizy żywności, środowiska i produktów przemysłowych
- 150 programów z dziedziny analiz chemicznych i mikrobiologicznych
- Raport z badań po 1 – 3 tygodniach
- Niskie ceny
- Organizatorzy akredytowani przez United Kingdom Accreditation Service (UKAS) zgodnie z Przewodnikiem ISO 43-1:1997

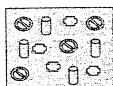
W naszych programach bierze udział ponad 4 000 laboratoriów z całego świata.
Aby dołączyć do tej grupy wystarczy skontaktować się z LGC Promochem Sp z o.o.

LGC Promochem Sp. z o.o.
ul. M. Konopnickiej 1,
Dziekanów Leśny, 05-092 Łomianki
tel. 022 751 31 40, 022 498 70 13
fax 022 751 58 45
e-mail: pl@lgcpromochem.com www.lgcpromochem.com



W PRAKTYCE

Obiekt badany
Próbka niejednorodna



Próbki laboratoryjne
odzwierciedlające niejednorodność



Wyniki pomiarów X1 X2 X3 X4

SD Niepewność złożona:
u standardowa pobierania próbki
(+) u standardowa niejednorodności

Podsumowując powyższe rozważania, należy podkreślić, iż właściwe oszacowanie niepewności pobierania próbek wymaga jednoznacznego określenia badanej cechy, znajomości badanego obiektu oraz określenia celu prowadzonych badań. Te informacje stanowią podstawę ustalenia scenariusza postępowania odnośnie pobierania próbek. Przeprowadzenie badania dla pojedynczej próbki dostarczonej przez klienta do laboratorium daje jedynie informację bieżącą, natomiast przeprowadzenie pomiarów dla wielu próbek pobranych z różnych miejsc i/lub w różnym czasie stanowi podstawę wnioskowania o zmienności danej cechy obiektu w przestrzeni lub w czasie. W pierwszym przypadku niepewność pobierania próbek dotyczy procesu otrzymywania w laboratorium wielu równocennych porcji badanego materiału, w drugim przypadku wnioskowanie na temat niepewności pobierania próbek wymaga szczegółowych uzgodnień z klientem, poznania celu badań oraz ewentualnego uczestniczenia w opracowaniu scenariusza pobierania próbek w odniesieniu do wielkości próbki, rozmieszczenia miejsc próbkowania oraz częstotliwości pobierania próbek z określonego miejsca.

Decyzje odnośnie protokołu pobierania próbek wymagają wiedzy na temat:

- Badany obiekt?
- Miejsce pobrania?
- Sposób pobrania?
 - Częstotliwość?
 - Krotność?
 - Wielkość próbki?

W przypadku gdy rozrzut wyników dotyczy pojedynczej próbki dostarczonej przez klienta do laboratorium i niepewność związana z pobieraniem próbek dotyczy procesu pobierania mniejszych porcji próbki (odważanie, rozcieńczanie), to zasadne jest wymaganie przewodnika EA – 4/16: „Wymaga się jednoznacznego stwierdzenia, że wynik i przypisana niepewność stosują się do obiektu dostarczonego do laboratorium, nie mogą być stosowane do całego obiektu”.



Pobieranie próbek wymaga wiedzy odnośnie celu prowadzonych badań

W przypadku gdy rozrzut otrzymanych wyników jest konsekwencją niejednorodności badanego obiektu (z natury, w czasie, w przestrzeni), istotna jest znajomość celu prowadzonych badań oraz szczegółowa wiedza na temat protokołu pobierania próbek. Dzięki temu niepewność pobierania próbek przestanie być niejednoznacznie zdefiniowanym, stąd kontrowersyjnym elementem budżetu niepewności. Przedstawiony w tym artykule materiał był prezentowany w formie wykładu w czasie konferencji „Jakość w chemii analitycznej”, Warszawa, 23–24 listopada 2006 roku.

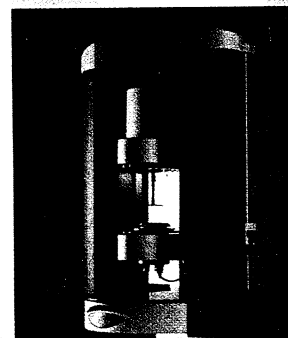
RHISERVICE

GENERAŁNY PRZEDSTAWICIEL W POLSCE FIRMY:

Thermo Fisher Scientific

HAAKE NESLAB

Reometry
Wiskozymetry
Termostaty
Wyrzaskarki
Układy do pomiaru lotności
Łaźnie wodne
Kriostaty (chłodziarki)
Wytłaczarki jedno-
i dwuślimakowe
Akcesoria dodatkowe



Literatura:

G. Schramm „Reologia. Podstawy i zastosowania”

Szkolenia z zakresu obsługi sprzętu

RHISERVICE

ul. Braniborska 25, 60-179 Poznań, PL
tel: +48-61-8689136 fax: +48-61-8630122
e-mail: rhl@man.poznan.pl
www.rhl.poznan.pl