

Beata Altkorn

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Odtwarzalność rzeczywista, w testach PT, znormalizowanych procedur badawczych stosowanych w badaniu jakości paliw silnikowych. Część I. Badania kompetencji laboratoriów

Artykuł ma na celu stwierdzenie, czy normatywna odtwarzalność znormalizowanych procedur badawczych, podana w normach czynnościowych badania parametrów jakościowych paliw silnikowych do silników z zapłonem iskrowym, a określona na etapie opracowywania lub nowelizacji norm czynnościowych, jest zgodna z odtwarzalnością rzeczywistą, jaka jest osiągnięta w praktyce przez szerokie grono użytkowników danej normy. Oceny w praktyce dokonano poprzez analizę wyników badań międzylaboratoryjnych, przeprowadzanych przez liczną grupę uczestników, w których brały udział laboratoria Zakładu Analiz Naftowych INiG – PIB w latach 2010–2016. Z uwagi na dużą liczbę uczestniczących laboratoriów i różny stopień kompetencji, uzyskana przez nie odtwarzalność rzeczywista ma wysoką wartość statystyczną. Część I opisuje problemy, które mogą wystąpić podczas organizacji badania kompetencji laboratoriów.

Słowa kluczowe: norma czynnościowa, odtwarzalność, badanie kompetencji.

Actual reproducibility, in PT tests, standardized testing procedures used in the testing of engine fuel quality. Part I. Proficiency testing of laboratories

The article seeks to ascertain whether the normative reproducibility of standardized test procedures, as set out in the functional standards for the quality testing of motor fuels for spark-ignition engines, and defined at the stage of developing or amending functional standards, is consistent with actual reproducibility achieved in practice by a wide circle of users of a given standard. Practical assessment was done by analyzing the results of interlaboratory tests carried out with the participation of a very large group of participants, amongst them the laboratories of the Department of Petroleum Analyses of the Oil and Gas Institute – National Research Institute in 2010–2016. Due to the large number of participating laboratories and the varying degrees of proficiency, the actual reproducibility achieved by them has a high statistical value. Part I describes the problems that may occur during the organization of proficiency testing of laboratories.

Key words: functional standard, reproducibility, proficiency test.

Wstęp

Celem dokonanej analizy było stwierdzenie, czy normatywna odtwarzalność procedury badawczej, podana w normach czynnościowych badania parametrów jakościowych paliw do silników z zapłonem iskrowym, a określona na etapie opracowywania lub nowelizacji norm czynnościowych, jest zgodna z odtwarzalnością rzeczywistą, jaka jest osiągnięta w praktyce przez szerokie grono użytkowników danej normy. Ocena w praktyce uzyskana poprzez analizę wyników

badań międzylaboratoryjnych, przeprowadzanych z udziałem bardzo dużej grupy uczestników, w których uczestniczyły laboratoria Zakładu Analiz Naftowych INiG – PIB w latach 2010–2016.

Nieznane parametry precyzji znormalizowanej procedury badania produktu wyznacza się doświadczalnie w toku badań międzylaboratoryjnych. Otrzymane wartości precyzji, określane mianem wartości normatywnych, stanowią

nieodłączną część normy czynnościowej dla metody badania. Tego typu badania międzylaboratoryjne są wykonywane zwykle przez małą liczbę laboratoriów (mających dużą biegłość przeprowadzania konkretnych badań oraz dysponujących niezbędną aparaturą badawczą) lub jedynie z zastosowaniem minimum statystycznego w zakresie liczby badanych próbek. To powoduje, że precyzja normatywna może różnić się od wartości rzeczywistej, rozumianej jako odtwarzalność uzyskana przez dużą populację uczestników

międzynarodowych badań porównawczych. Z uwagi na dużą liczbę uczestniczących laboratoriów i ich różny stopień kompetencji, otrzymana przez nie odtwarzalność rzeczywista ma dużą wartość statystyczną.

Niniejszy artykuł stanowi wprowadzenie literaturowe do tematyki. Przybliży on problemy, które mogą wystąpić podczas organizacji badania kompetencji laboratoriów, wpływające na wartość rzeczywistą odtwarzalności znormalizowanej procedury badawczej.

Badania kompetencji laboratoriów a oszacowanie precyzji metody badawczej

W zależności od przeznaczenia można wyróżnić trzy rodzaje porównań lub badań międzylaboratoryjnych (tablica 1):

A. badania mające na celu wyznaczenie doświadczalne nieznanymi parametrów precyzji metody badania produktu lub sprawdzenie, czy na skutek zmian w metodyce lub postępu w konstrukcji stosowanej aparatury badawczej precyzja nie uległa zmianie, a jeżeli tak, to określenie jej nowej wartości. Uzyskane wartości precyzji, określane w niniejszej pracy mianem wartości normatywnych precyzji, stanowią nieodłączną część normy czynnościowej (standardu) dla danej metody badawczej. Tego typu badania międzylaboratoryjne są przeprowadzane zwykle przez małą liczbę laboratoriów, posiadających właściwe kompetencje, niezbędną aparaturę badawczą, umiejętność wykonania tego konkretnie badania, i jedynie z zastosowaniem minimum statystycznego w zakresie liczby badanych próbek. Takie badania stanowią element walidacji znormalizowanej metody badawczej, wykorzystywany również podczas walidacji metod własnych INIG – PIB [2, 6–8, 10–12, 15, 18, 24, 28, 30, 38, 45];

B. badania kompetencji laboratoriów PT (ang. *proficiency testing*). W procesie badania kompetencji laboratoriów, w odróżnieniu od wyznaczania precyzji metody, bierze udział znacznie liczniejsza populacja laboratoriów komercyjnych, często kilkaset, nie zawsze wykazujących się znacznym doświadczeniem analitycznym. Należy mieć jednak na uwadze fakt, że podstawowym celem tego rodzaju badań jest sprawdzenie jednorodności puli otrzymywanych wyników dla określonego produktu i określenie, jaka część wyników uzyskanych przez laboratoria biorące udział w badaniach mieści się w obszarze deklarowanym w normie jako wynik oznaczania;

C. badania mające na celu certyfikację materiałów referencyjnych.

Odtwarzalnością (R) nazywamy tutaj różnicę pomiędzy dwoma pojedynczymi i niezależnymi wynikami oznaczeń otrzymanymi przez różnych wykonawców w różnych laboratoriach przy zastosowaniu identycznego materiału badawczego, która może w dłuższym czasie stosowania, podczas rutynowego wykonywania oznaczania, przekroczyć tylko

Tablica 1. Porównanie różnych typów badań międzylaboratoryjnych

Typ badań międzylaboratoryjnych	Badanie kompetencji laboratoriów	Walidacja metody analitycznej	Certyfikacja materiałów referencyjnych
Ocenia się	kompetencje laboratorium	parametry precyzji metody analitycznej	poziom wartości referencyjnej
Liczba uczestniczących laboratoriów	brak wymagań	minimum 5, standardowo 8 i więcej	brak wymagań
Doświadczenie laboratoriów	różne	bardzo duże	bardzo duże
Stosowana metoda analityczna	różne	dokładnie określona	różne
Spójność pomiarowa	nie jest określana	wymagana	ekstremalnie ważna
Uzyskiwane parametry	wynik średni X , odchylenie standardowe wyniku σ , zmienna standaryzowana Z	powtarzalność r , odtwarzalność R	wynik średni X w odniesieniu do wartości referencyjnej μ
Akt normatywny stosowany do organizacji badań	ISO 17043:2010	ISO 5725-2:1994 /Cor1:2002	ISO Guide 35:2006, ISO Guide 34:2009

w jednym przypadku na dwadzieścia wartość zwykle podaną w tablicy czy zapisaną równaniem:

$$R = f_R(X_{sr}) \quad (1)$$

w którym x_{sr} jest obliczoną średnią porównywanych wyników.

Zestawienie odtwarzalności tych samych procedur badawczych, normatywnych, tj. zamieszczonych w normie, a oszacowanych w toku badań typu A, z wartościami uzyskanymi dla dużej liczby laboratoriów o różnym stopniu kompetencji, w różnych krajach, w badaniach typu B jednoznacznie wskazuje, że w niektórych przypadkach różnice są znaczące, zarówno in plus, jak i in minus.

Przykładowymi testami kompetencyjnymi PT realizowanymi w skali międzynarodowej są testy organizowane przez Institute for Interlaboratory Studies IIS (należący do SGS, w Holandii). Regulamin organizacji tych badań jest ogólnie dostępny dla uczestniczących laboratoriów, a od 2000 roku IIS posiada akredytację w zakresie organizacji badań

międzylaboratoryjnych, co powoduje, że raporty końcowe badań są miarodajnym źródłem informacji. Zawierają one, oprócz wyników pomiarów uzyskanych w poszczególnych laboratoriach, także bliższe informacje dotyczące stosowanej metody analitycznej. Jest to szczególnie istotne, gdy istnieje możliwość oznaczania cechy jakościowej produktu różnymi metodami analitycznymi, a problem stanowi ocena niepewności otrzymywanego wyniku. IIS specjalizuje się w organizowaniu badań kompetencji laboratoriów stosujących znormalizowane oznaczenia właściwości produktów pochodzących z różnych obszarów gospodarki, takich jak np. barwniki, materiały tekstylne, chemikalia, a badania produktów naftowych stanowią obecnie ponad połowę prowadzonych prac. Badania dotyczą zwykle całego zestawu metod oceny właściwości wybranego produktu, najczęściej wskazanego w jego specyfikacji, aczkolwiek są również organizowane badania kompetencji w zakresie konkretnej procedury analitycznej [42].

Wykorzystanie wyników badań międzylaboratoryjnych do sterowania jakością w laboratorium akredytowanym

Badania kompetencji PT poprzez porównania międzylaboratoryjne są jednym z najistotniejszych instrumentów sterowania jakością w laboratorium i oceny jego kompetencji [3, 9, 22, 23, 26, 37, 40, 43, 46]. Udział w PT/ILC daje możliwość [22, 41, 43]:

- porównania własnych wyników badań, zgodnie z wymaganiami jednostki akredytującej, z wynikami innych laboratoriów;
- wykrycia błędów w metodzie badania lub sposobie jej wykonania i przeprowadzenia działań korygujących;
- weryfikacji kompetencji personelu wykonującego badania i wzrostu zaufania kierownictwa laboratorium do personelu;
- wzrostu zaufania klientów do laboratorium poprzez niezależne potwierdzenie kompetencji laboratorium.

Od 2011 roku laboratoria akredytowane są zobowiązane określić tzw. poddyscypliny, wymagające uczestnictwa w badaniach międzylaboratoryjnych. Poddyscyplina to obszar kompetencji technicznych zdefiniowany przez co najmniej jedną technikę pomiaru, właściwość, wyrób, które są ze sobą związane, np. oznaczanie siarki w ciężkim oleju opałowym techniką fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją energii XRF-ED lub pomiar temperatury mętnienia olejów napędowych metodą bezpośredniego pomiaru temperatury. Laboratorium powinno określić swój poziom i częstość uczestnictwa w badaniach międzylaboratoryjnych po przeprowadzeniu dogłębnej analizy innych środków sterowania jakością. Pierwszym działaniem w analizie jest zidentyfikowanie poddyscyplin, dotyczących akredyto-

wanych metod badań. Należy uwzględnić poziom ryzyka, sektor, w którym działa laboratorium, lub procedury badawcze, które stosuje, biorąc pod uwagę [1, 13, 16, 27, 29, 39]:

- liczbę wykonywanych badań;
- doświadczenie i wiedzę personelu;
- spójność pomiarową, czyli dostępność materiałów odniesienia i/lub wzorców państwowych;
- znaną stabilność lub niestabilność stosowanej techniki pomiaru;
- znaczenie oraz końcowe wykorzystanie wyników badań;
- aspekt ekonomiczny.

Najbardziej wskazane byłoby, gdyby laboratorium uczestniczyło w określonych badaniach kompetencji dla każdej techniki pomiaru, którą wykorzystuje, i wszystkich właściwości mierzonych w każdym wyrobie. Można powiedzieć, że jest to „plan maksimum”. Ponieważ jednak udział w badaniach, zwłaszcza międzynarodowych, dla niektórych technik badawczych lub produktów jest kosztowny, a w wielu dyscyplinach nie organizuje się badań porównawczych, ustalenie poddyscyplin, z których wynika liczba obligatoryjnych dla laboratorium porównań międzylaboratoryjnych jest „planem minimum”. Dostęp do organizowanych badań międzylaboratoryjnych i względy ekonomiczne wyznaczają rzeczywistą liczbę badań międzylaboratoryjnych, w których laboratorium bierze udział w cyklu akredytacji. Dlatego tak ważne jest, aby uzyskane wyniki badań międzylaboratoryjnych były miarodajne, co nie zawsze ma miejsce. Akredytowane laboratoria INIG – PIB biorą udział w wielu takich porównaniach [8, 17, 20, 21, 26, 34, 35, 44].

Wyznaczenie i ocena parametrów precyzji znormalizowanej procedury badawczej

Wyznaczenie/ocena parametrów precyzji metody badawczej, to jest powtarzalności i odtwarzalności, ma na celu określenie obszaru jej stosowania oraz oszacowania zakresów, w których, z założonym prawdopodobieństwem, należy spodziewać się rzeczywistego wyniku mierzonej cechy produktu. Populacja wyników oznaczeń przygotowanych i zakodowanych próbek jest zbierana w warunkach poufności do momentu zakończenia badań w celu wyeliminowania wszelkich sugestii odnośnie do otrzymywanych wartości. Uzyskaną populację wyników bada się następnie metodami statystycznymi, aby stwierdzić, czy obserwowany rozkład wartości ma charakter normalny, ocenia się jednorodność precyzji pomiędzy laboratoriami, wykrywa i usuwa się wyniki odstające. Następnie, wyznacza się często obserwowaną zależność wartości precyzji od wyniku pomiaru i w końcu sporządza się tablicę analizy wariancji i oblicza estymatory precyzji. Efektem tych działań jest wyznaczenie dwóch parametrów precyzji znanych z każdej znormalizowanej metody badań, tj. powtarzalności i odtwarzalności.

Odmienne cele są stawiane badaniom kompetencji laboratoriów. W tym przypadku laboratoria posługują się metodą o wyznaczonych wcześniej parametrach precyzji (tzw. wartość normatywna precyzji). Podobnie jak w analizie statystycznej wyników zebranych podczas oceny precyzji metody tu również zakłada się, że wszystkie analizowane wyniki pochodzą z jednego rozkładu normalnego, innymi słowy – zmiana laboratorium nie ma wpływu na wynik innego niż stochastyczny [25, 37].

Drugą istotną cechą badań kompetencji laboratoriów stanowi najczęściej przyjęcie metody jednopunktowej, to jest

oznaczeniom w wielu laboratoriach poddaje się próbkę o wybranym poziomie badanej cechy, najczęściej bliskim spotykanemu w produktach handlowych. Próbkę analitu, zgodnie z przyjętymi przez IIS zasadami, pobiera się do badań, uśrednia, a następnie sprawdza, czy poziom mierzonej cechy odpowiada przyjętym założeniom. Z kolei organizatorzy upewniają się, że materiał będzie stabilny w okresie badań kompetencji, sprawdzają jego homogeniczność, konfekcjonują i rozsyłają do uczestników badań [32].

Rezultaty badań międzylaboratoryjnych, a zwłaszcza wyniki ich opracowania statystycznego, przesyłane uczestnikom i opublikowane, są cennym materiałem informacyjnym charakteryzującym problemy analityczne związane z wykonaniem poszczególnych oznaczeń, mogącym sugerować konieczność podjęcia określonych prac normalizacyjnych. Z jednej strony dla uczestnika badań stanowią sygnał o potrzebie określenia przyczyn obserwowanego odchylenia wyniku laboratorium od zebranej populacji wyników, a z drugiej strony, w przypadku wystąpienia bi- lub polimodalnych rozkładów populacji wyników oznaczeń parametrów uznawanych dotychczas za charakteryzowane rozkładami gaussowskimi, mogą być wskazówką dla organów normalizacyjnych odnośnie do konieczności weryfikacji znormalizowanej procedury.

Cennym elementem ułatwiającym korzystanie ze sprawozdań z PT jest (w przypadku IIS) opisowa ocena każdej populacji uzyskanych wyników oznaczeń, a dodatkowo wyraźne wskazanie obserwowanych odchylenia, wyznaczonych dla każdej populacji wyników, od wartości parametrów precyzji deklarowanych w stosowanych normach (wartości normatywnej).

Problemy związane z organizacją badań międzylaboratoryjnych i interpretacją wyników

Istnieje co najmniej kilka przewodników i tak zwanych protokołów dotyczących konfiguracji i oceny badań kompetencji, wydawanych przez ISO [37, 45], Eurachem [40, 46] oraz ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation) [38]. Najnowszym jest *Międzynarodowy zharmonizowany protokół badania kompetencji chemicznych laboratoriów analitycznych (International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories)* [39], będący wynikiem współpracy pomiędzy ISO, AOAC i IUPAC. Jednostka może ubiegać się o akredytację jako tak zwany organizator badań biegłości, zgodnie z EN ISO/IEC 17043 (aktualnie PN-EN ISO/IEC 17043:2011) [44]. Norma ta szczegółowo opisuje kryteria, jakie musi spełnić organizator PT, oraz podkreśla istotność komentarzy eksperckich, tak aby wyniki PT umożliwiały prowadzenie różnych

analiz, nie tylko dla ich uczestników. Norma podkreśla również, że organizator powinien mieć wiedzę odnośnie do różnic pomiędzy metodami stosowanymi przez uczestników badania, w przypadku gdy regulamin PT dopuszcza użycie różnych procedur badawczych, zaproponowanych przez uczestników. Dotyczy to również odtwarzalności normatywnej.

Na przestrzeni wielu lat traktowano badania międzylaboratoryjne jako jedyny całkowicie obiektywny wskaźnik kompetencji laboratorium. Obecnie nie może to być jedyne kryterium, zwłaszcza że organizacja porównań międzylaboratoryjnych może nieść szereg problemów, których przykłady wymieniono poniżej [4, 14, 38]:

1. Problem podkreślany ostatnio w literaturze fachowej to brak wiarygodności wyników statystycznych w sytuacji, gdy pula uczestników nie jest liczna [33]. W przypadku

IIS organizowane są również specjalistyczne badania porównawcze, w których uczestników jest niewielu, np. tylko 20, ale i tak ich liczba jest większa niż w wielu krajowych badaniach porównawczych, gdyż Polskie Centrum Akredytacji dopuszcza minimalną liczbę ośmiu uczestników dla porównań PT.

2. Brak wiarygodności wyników statystycznych w sytuacji, kiedy uczestniczące laboratoria komunikują się ze sobą w celu potencjalnej wymiany informacji dotyczących wartości wyniku, o czym nie wie organizator PT [19, 33].
3. Ocena wyniku jako niezadowolającego lub wątpliwego nie zawsze świadczy o problemach analitycznych w laboratorium [5, 23]. Przyczyny jego uzyskania mogą leżeć poza laboratorium, po stronie organizatora PT: nieprawidłowa interpretacja statystyczna wyników, uwzględnienie nieaktualnej specyfikacji, wskazującej dla danego parametru jakościowego produktu inne niż aktualnie stosowane przez laboratoria procedury badawcze, lub nieaktualnej edycji normy czynnościowej, niewłaściwy poziom analitu w dostarczonej do badań próbce, wymieniona powyżej wymiana informacji między częścią uczestników itp. [5, 27].

Problem małej liczebności uczestników porównań został uwzględniony w nowym wydaniu normy ISO 13528:2015 [43]. Wydanie normy z roku 2005 całkowicie pomijało taki przypadek, natomiast aktualna edycja z roku 2015 opisuje w załączniku D sposób postępowania i obliczenia statystyczne w przypadku mało licznej puli uczestników badań międzylaboratoryjnych (*Additional Guidance on statistical procedures. D1. Procedures for small numbers of participants*).

Udział w dużych, międzynarodowych badaniach kompetencji, obejmujących niekiedy nawet kilkaset laboratoriów o różnej kompetencji, zwiększa prawdopodobieństwo uzyskania wyników obiektywnych.

W warunkach polskich PCA udzieliło jak dotąd akredytacji pięciu organizatorom badań biegłości PT zgodnie z [44]. Żaden z nich nie posiada akredytacji na organizację PT w zakresie metod badań paliw silnikowych. Klub Polskich Labo-

ratoriów Badawczych POLLAB, zrzeszający akredytowane laboratoria różnych branż, posiada Sekcję PETROL-GAZ, której członkami są laboratoria branży naftowej. Sekcja ta planuje porównania PT i nadzoruje ich organizację dla swoich członków. Bezpośrednim organizatorem i wykonawcą porównań są (w imieniu Sekcji PETROL-GAZ) różne akredytowane laboratoria będące członkami Sekcji, zarówno laboratoria przemysłowe, jak i jednostki badawcze (w tym INiG – PIB), stosujące wytyczne POLLAB w zakresie organizacji porównań PT. PT dla paliw silnikowych przeciętnie obejmują 20÷30 uczestników. W tym przypadku otrzymywana przez uczestników PT odtwarzalność rzeczywista znormalizowanych procedur badawczych jest odtwarzalnością uzyskaną wyłącznie przez laboratoria akredytowane, o dużej biegłości. Wszyscy uczestnicy stosują tę samą, wskazaną przez organizatora PT, znormalizowaną procedurę badawczą. Inaczej wygląda organizacja dużych, międzynarodowych porównań PT.

Cechą charakterystyczną międzynarodowych badań kompetencji laboratoriów jest:

- stosowanie przez laboratoria różnych, znormalizowanych lub nie, procedur badawczych (w miejsce normy referencyjnej, wskazanej przez organizatorów) dla oznaczenia tego samego parametru jakościowego badanego produktu, w zależności od możliwości wykonawczych danego laboratorium;
- zmienność liczby uczestników tego samego cyklu PT dla poszczególnych metod badań i parametrów jakościowych – laboratoria małe, nieposiadające kompletu aparatury badawczej, w części badań nie biorą udziału;
- obecność wśród uczestników zarówno laboratoriów posiadających akredytację w zakresie prowadzonych badań, jak i nieposiadających akredytacji, co powoduje, że rozrzut wyników jest bliższy rzeczywistości niż w badaniach organizowanych wyłącznie dla akredytowanych laboratoriów;
- zróżnicowanie geograficzne położenia laboratoriów i duża liczba uczestników, większa niż w krajowych testach PT.

Podsumowanie

Uzyskane wyniki PT i ich ocena statystyczna mogą być miarodajnym źródłem informacji również dla organizacji normalizacyjnych, ustanawiających normy czynnościowe, którymi posługują się uczestnicy PT. Wyniki PT mogą i powinny stanowić źródło informacji o potrzebie zmiany precyzji wskazanej w normie. Znacząca, powtarzająca się rozbieżność pomiędzy normatywną odtwarzalnością, wyznaczoną na etapie opracowania normy, a jej wartością rzeczywistą, uzyskiwaną w testach PT obejmujących dużą liczbę użytkowników normy, może świadczyć o potrzebie rewali-

dacji procedury badawczej ujętej w normie. W części eksperckiej dokumentacji niektórzy organizatorzy PT (np. IIS) zamieszczają stwierdzenie, że uzyskana w teście PT odtwarzalność rzeczywista różni się od normatywnej. Nie ma jednak ustawowego mechanizmu przekazywania danych o precyzji metody uzyskanej w testach PT do organizacji normalizacyjnych. Dane te są dostępne dla uczestników PT, a organizacje normalizacyjne nimi nie są. Dlatego też muszą się one zwrócić do organizatora PT o udostępnienie wyników lub wykonanie stosownej analizy.

Jak opisano w artykule, potencjalnie mogą zdarzyć się jednak sytuacje, kiedy ocena statystyczna wyników, a zatem również wartość rzeczywista odtwarzalności, choć wykonana prawidłowo, może nie być adekwatna do stanu rzeczywistego i prowadzić do błędnych wniosków.

W kolejnych częściach artykułu zostaną przedstawione konkretne przykłady różnic pomiędzy normatywną wartością odtwarzalności a jej wartością rzeczywistą, uzyskanych w toku PT, dotyczących metod oceny jakości różnych rodzajów paliw silnikowych do silników z zapłonem iskrowym.

Wnioski

1. Wzrastająca liczba akredytacji dla organizatorów badań biegłości udzielonych zgodnie z ISO/IEC 17043 wskazuje, że organizowane porównania PT w coraz większym stopniu będą zaplanowane i zorganizowane zgodnie ze standardami wymienionej normy.
2. Norma ISO/IEC 17043 wskazuje, że wyniki PT stanowią powiększającą się bazę danych, która umożliwi prowadzenie różnych analiz dla zainteresowanych stron, nie tylko uczestników PT. Stroną może być zatem organizacja normalizacyjna.
3. Monitorowanie wartości rzeczywistej odtwarzalności (poprzez analizę wyników porównań PT) powinno być stałym elementem działalności normalizacyjnej dla określenia potrzeb w zakresie rewalidacji normy.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2017, nr 5, s. 365–371, DOI: 10.18668/NG.2017.05.09

Artykuł nadesłano do Redakcji 14.12.2016 r. Zatwierdzono do druku 6.03.2017 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Korelacja normatywnej i rzeczywistej precyzji metody, określonej w testach PT* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW, nr zlecenia 0076/TA/16/1.

Literatura

- [1] Altkorn B.: *Określenie poddyscyplin wymagających uczestnictwa w badaniach międzylaboratoryjnych w laboratorium branży naftowej*. Nafta-Gaz 2012, nr 12, s. 1069–1080.
- [2] Bayrak Ö., Okandan E., Uckardes H.: *Practitioner's report: Inter-laboratory comparison scheme for fuel sector, LABKAR in Turkey*. Accreditation and Quality Assurance 2009, vol. 14, s. 497–502.
- [3] Bednarek T., Miąskiewicz H.: *Badania biegłości i porównania międzylaboratoryjne w systemie akredytacji laboratorium kryminalistycznego*. Problemy Kryminalistyki 2010, nr 269, s. 22–30.
- [4] Bertoni Olivares I.R., Lopes F.A.: *Essential steps to providing reliable results using the Analytical Quality Assurance Cycle*. Trends in Analytical Chemistry 2012, vol. 35, s. 109–121.
- [5] Burczyk A., Pilarczyk M.: *Wynik niezadowolający z porównań międzylaboratoryjnych – czy zawsze świadczy o problemach analitycznych w laboratorium?* Materiały konferencyjne Konwersatorium Analitycznego „Idealne laboratorium od A do Z – czyli od Analityki do Zapewnienia jakości”, Ślesin 16–18.05.2016, referat; http://www.msspektrum.pl/sympozja/pdf/wyklady_abs_slesin2016_burczyk_wynik.pdf (dostęp: czerwiec 2016).
- [6] Burnus Z.: *Aspekty badania próbek LPG na podstawie uczestnictwa w krajowych badaniach okrężnych*. Nafta-Gaz 2012, nr 6, s. 368–376.
- [7] Burnus Z.: *Problematyka walidacji metod badań w przemyśle naftowym na przykładzie benzyn silnikowych*. Nafta-Gaz 2013, nr 2, s. 143–152.
- [8] Burnus Z.: *Walidacja metody oznaczania rozpuszczalnej pozostałości w skroplonych gazach węglowodorowych LPG z zastosowaniem chromatografii gazowej*. Nafta-Gaz 2009, nr 8, s. 636–646.
- [9] Deptuła H.: *Porównania międzylaboratoryjne jako element sterowania jakością badań w Zespole Laboratoriów Badawczych Instytutu Techniki Budowlanej*. Prace Instytutu Techniki Budowlanej 2010, t. 39, nr 3, s. 35–45.
- [10] Gratz L.D., Bagley S., Leddy D., Johnson J., Chiu C., Stommel P.: *Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust*. Journal of Hazardous Materials 2000, vol. 74, no. 1–2, s. 37–46.
- [11] Hund E., Massart D. L., Smeyers-Verbeke J.: *Inter-laboratory studies in analytical chemistry*. Analytica Chimica Acta 2000, vol. 423, no. 2, s. 145–165.
- [12] Jackson G., Muzikar P., Goehring B.: *A Bayesian approach to an interlaboratory comparison*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 2015, vol. 141, s. 94–99.
- [13] Kania M., Janiga M.: *Elementy walidacji metody analitycznej oznaczenia w mieszaninie gazowej związków węglowodorowych oraz N₂, O₂, CO i CO₂ za pomocą dwukanalowego zaworowego chromatografu gazowego Agilent 7890A*. Nafta-Gaz 2011, nr 11, s. 812–824.
- [14] Konieczka P.: *Wzorce i materiały odniesienia w laboratorium analitycznym – rola i zasady stosowania*. Materiały konferencyjne Konwersatorium Analitycznego „Idealne laboratorium od A do Z – czyli od Analityki do Zapewnienia jakości”, Ślesin 16–18.05.2016, referat; http://www.msspektrum.pl/sympozja/pdf/Slesin_2016_Konieczka.pdf (dostęp: czerwiec 2016).
- [15] Korol W., Bielecka G., Rubaj J.: *Statystyczna ocena wyników porównań międzylaboratoryjnych – nowe wymagania*. Materiały firmy StatSoft; http://www.statsoft.pl/portals/downloads/porownania_miedzylaboratoryjne.pdf (dostęp: czerwiec 2016).
- [16] Kozak M.: *Elementy walidacji metody oznaczania sodu techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej zgodnie z normą PN-EN 241:2007*. Nafta-Gaz 2010, nr 2, s. 129–136.
- [17] Kwinta M.: *Ocena wyników badań typu Round Robin dla paliw silnikowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 11, s. 805–858.

- [18] Kwinta M., Altkorn B.: *Problematyka korelacji pomiędzy standaryzowaną a rzeczywistą precyzją metod badań produktów naftowych w międzynarodowych badaniach porównawczych*. Praca statutowa INiG, Kraków 2013, nr zlecenia: 0046/TA/13/01, nr archiwalny: DK-4100-46/13.
- [19] Kwinta M., Krasodomski M.: *Problematyka korelacji pomiędzy standaryzowaną a rzeczywistą precyzją metod badań produktów naftowych w międzynarodowych badaniach porównawczych*. Nafta-Gaz 2014, nr 11, s. 802–809.
- [20] Makarewicz A., Garbarczyk P.: *Metody sterowania jakością wyników badań w laboratorium w świetle wymagań normy PN-EN/IEC 17025:2005*. IX Krajowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Zakopane 11–13.05.2009 „Problematyka normalizacji, jakości i kodyfikacji w aspekcie integracji z NATO i UE. Jakość – problemy i rozwiązania, cz. IP”. Materiały konferencyjne. Wydawnictwo Zakład Systemów Jakości i Zarządzania Instytutu Transportu Samochodowego, Warszawa.
- [21] Materiały Polskiego Centrum Akredytacji: *Badania biegłości – narzędzie w akredytacji laboratoriów*. Strona internetowa PCA; <http://www.pca.gov.pl/akredytacja/badania-bieglosci/> (dostęp: maj 2016).
- [22] Mehović M., Bobar S., Konjarić S.: *Interlaboratory results comparison of analytical determination of lead (Pb) in petrol and sulphur (S) in diesel*. Referat, 16th International Research/Expert Conference „Trends in the Development of Machinery and Associated Technology”, TMT 2012, Dubai, UAE, 10–12.09.2012.
- [23] Oleksiak S.: *Walidacja rozszerzonego zakresu stosowania metody HFRR do oceny smarności olejów napędowych z bio-komponentami*. Nafta-Gaz 2013, nr 2, s. 178–187.
- [24] Paślowski P.: *Materiały odniesienia i porównania międzylaboratoryjne – mit, konieczność czy alibi?* Materiały konferencyjne Konwersatorium Analitycznego „Zielona chemia – nowe wyzwania analityki”, Ślesin 12–13.04.2009, referat; http://www.msspektrum.pl/sympozja/pdf/slesin2009_paslowski.pdf (dostęp: maj 2016).
- [25] Rambla-Alegre M., Esteve-Romero J., Carda-Broch S.: *Is it really necessary to validate an analytical method or not? That is the question*. Journal of Chromatography A 2012, vol. 1232, s. 101–109.
- [26] Rukhin A., Possolo A.: *Laplace random effects models for interlaboratory studies*. Computational Statistics and Data Analysis 2011, vol. 55, no. 4, s. 1815–1827.
- [27] Sánchez-Laínez J., Zornoza B., Friebe S., Caro J., Cao S., Sabetghadam A., Seoane B., Gascon J., Kapteijn F., Le Guillouzer C., Clet G., Daturi M., Téllez C., Coronas J.: *Influence of ZIF-8 particle size in the performance of polybenzimidazole mixed matrix membranes for pre-combustion CO₂ capture and its validation through interlaboratory test*. Journal of Membrane Science 2016, vol. 515, s. 45–53.
- [28] Szewczak E., Bondarzewski A.: *Is the assessment of interlaboratory comparison results for a small number of tests and limited number of participants reliable and rational?* Accreditation and Quality Assurance 2016, vol. 21, s. 91–100.
- [29] Trzaska E., Rycaj I.: *Koordinacja i uczestnictwo w porównaniach międzylaboratoryjnych w zakresie smarów plastycznych i asfaltów*. Nafta-Gaz 2011, nr 7, s. 496–501.
- [30] Urba R.: *Międzylaboratoryjne badania w Instytucie Nafty i Gazu z zakresu pomiarów natężenia oświetlenia elektrycznego*. Nafta-Gaz 2013, nr 7, s. 546–551.
- [31] Van Leeuwen S.P.J., Bavel B.V., Abad E., Leslie H.A., Fiedler H., De Boer J.: *POPs analysis reveals issues in bringing laboratories in developing countries to a higher quality level*. Trends in Analytical Chemistry 2013, vol. 46, s. 198–206.
- [32] Vander Heyden Y., Smeyers-Verbeke J.: *Set-up and evaluation of interlaboratory studies*. Journal of Chromatography A 2007, vol. 1158, no. 1–2, s. 158–167.
- [33] Visser R.G.: *Interpretation of interlaboratory comparison results to evaluate laboratory proficiency (IIS)*. Accreditation and Quality Assurance 2006, vol. 10, s. 521–526.
- [34] Wróblewska A.: *Aktualne wymagania i wytyczne dotyczące uczestnictwa laboratoriów akredytowanych w badaniach biegłości*. Nafta-Gaz 2011, nr 2, s. 1190–1195.
- [35] Yarkin S., Belis C., Gerboles M., Calzolari G.: *An interlaboratory comparison study on the measurement of elements in PM₁₀*. Atmospheric Environment 2016, vol. 125, s. 61–68.

Przewodniki techniczne, normy

- [36] EA-4/18 *Guidance on the level and frequency of proficiency testing participation*. 2nd Edition, Eurachem 2011, eurachem_PT-guide_2011; <http://www.european-accreditation.org> (dostęp: luty 2016).
- [37] EA-INF/12 *Benefits and importance of the participation in EA highlighted PT schemes*, rev 00, December 2014; <http://www.european-accreditation.org> (dostęp: luty 2016).
- [38] *Guidelines for the requirements for the competence of providers of proficiency testing schemes*, ILAC Guide G13, International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC) 2007; <http://docplayer.net/30291401-Ilac-guidelines-for-the-requirements-for-the-competence-of-providers-of-proficiency-testing-schemes.html>.
- [39] IUPAC: *The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical laboratories*. Pure Appl. Chem. 2006, vol. 78, s. 145–196.
- [40] Mann I., Brookman B.: *Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories*. 2nd Edition, EURACHEM 2011; http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/Eurachem_PT_Guide_2011.pdf (dostęp: luty 2016).
- [41] Materiały IIS: *Interlaboratory studies. Protocol for the organization, statistic and evaluation*. Wersja 3.3, 2014; http://www.iisnl.com/pdf/iis_protocol_rev2014.pdf.
- [42] Norma ASTM E 2489-2011 *Practice for Statistical Analysis of One-Sample and Two-Sample Interlaboratory Proficiency Testing Programs*.
- [43] Norma ISO 13528:2015 *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*.
- [44] Norma PN-ISO/IEC 17043:2011 *Ocena zgodności – Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości*.
- [45] *Proficiency testing by interlaboratory comparisons – part 1: development and operation of proficiency testing schemes (ISO 43)*. Geneva 1994.
- [46] *Selection, use and interpretation of proficiency testing schemes*, EURACHEM Nederland and Laboratory of the Government Chemist (LGC), UK (2000); <http://www.eurachem.ul.pt/guides/ptguide2000.pdf>.



Dr inż. Beata ALTKORN
Adiunkt, kierownik Zakładu Analiz Naftowych
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: beata.altkorn@inig.pl