

ANALIZA DOKŁADNOŚCI W POMIARACH ANALITYCZNYCH

Jan Zakrzewski
Politechnika Śląska

1. Wstęp

Celem niniejszego opracowania jest zwrócenie uwagi na trudności wprowadzenia pojęć i procedur podanych w dokumencie GUM [1] do obszaru działalności pomiarowych zwanych analityką chemiczną, medyczną czy biologiczną.

Pomiary w analityce chemicznej, biologicznej czy medycznej różnią się znacznie od pomiarów wielkości fizycznych takich jak rozmiary geometryczne, masa czy rezystancja. Różnice spowodowane są następującymi czynnikami:

- stężenia analitu są nader często niskie, co narzuca wysokie wymagania odnośnie czułości i rozdzielczości metod pomiarowych,
- analit występuje w matrycy o niepowtarzalnym składzie, co wymaga stosowania metod zapewniających wystarczającą selektywność,
- w pomiarach analitycznych dostępność wzorców jest ograniczona; wyniki pomiarów z wykorzystaniem certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM – *Certified Reference Material*) mogą się różnić w zależności od składu matrycy,
- odpowiedzialność laboratorium za wynik pomiaru ma często istotne znaczenie, zarówno z prawnego jak i moralnego punktu widzenia.

Wszystkie te cechy pomiarów analitycznych spowodowały wypracowanie względnie skutecznych działań mających na celu ciągłą weryfikację poprawności procedur analitycznych, zarówno tych rutynowych jak i tym bardziej nowo opracowywanych [2, 3]. Działania te to przede wszystkim sprawdzenia wewnątrzlaboratoryjne, międzylaboratoryjne w tym również międzynarodowe oraz tzw. badania biegłości, mające na celu zapewnienie spójności pomiarowej i powtarzalności wyników. Laboratoria analityczne z dużymi trudnościami lub wręcz z niechęcią akceptują unormowania dotyczące dokładności pomiaru, opracowane dla procedur pomiaru wielkości fizycznych.

2. Pojęcia i terminy dokładnościowe w analityce

2.1. Ustalenia podstawowe

Przyjmijmy, że po piętnastu latach od wprowadzenia unormowań podanych w GUM, uznajemy je za obowiązujące, bez dodatkowych zastrzeżeń podawanych w różnorodnych „komentarzach” i „wyjaśnieniach”. GUM dotyczy niepewności w ujęciu statystycznym. W dokumencie tym nie ma ani słowa o błędach. Zatem pojęcie błędu przypadkowego jest anachronizmem nie pasującym do przedstawionej

tam koncepcji. Tym samym bezpodstawne jest rozróżnianie pomiędzy błędem przypadkowym i błędem systematycznym, a zatem i to drugie pojęcie też staje się zbędne. Natomiast błędem (bez żadnych określeń dodatkowych) nazwiemy różnicę pomiędzy wartością zmierzoną a wartością uznaną za bliższą prawdziwej [4]. W nauczaniu metrologii w minionych dziesięcioleciach utarł się zwyczaj określania poprawki jako „wartości błędu ze znakiem przeciwnym”. Jest to rozumowanie metodologicznie błędne. Poprawka jest pojęciem pierwotnym, a błąd jako „poprawka ze znakiem przeciwnym” jest pojęciem wtórnym. O ile nie potrafimy wyznaczyć wartości poprawki, to nie ma co mówić o błędach. O ile potrafimy jedynie oszacować przedział, w którym z lepiej lub gorzej określonym prawdopodobieństwem znajdzie się poprawka, to nie mamy żadnych podstaw do operowania pojęciem błędu, a przedział ten może stać się jedynie podstawą do wyznaczenia jednego ze składników niepewności. W tak postawionym zagadnieniu znika „problem”: skąd wziąć wzmiankowaną wyżej „wartość uznaną za bliższą prawdziwej”, który nękał wielu autorów wymyślających nazwy „wartość pozornie prawdziwa”, „wartość odniesienia”, „wartość poprawna”, a mających świadomość, że wartość prawdziwa jest niepoznawalna. Natomiast im głębszą wiedzę posiadamy o procesie pomiarowym, tym lepiej potrafimy wyznaczać wartości poprawek, a przy jeszcze głębszym poznaniu procesu pomiarowego również niepewność tych poprawek.

Pomiarowiec posiadający odpowiednią wiedzę i umiejętności może stosować podane wyżej ustalenia mierząc wielkości fizyczne i to głównie jednowymiarowe. Przy inaczej zdefiniowanym mesurandzie, np. jako wykres, obraz, przynależność do klasy, itp. zagadnienie staje się bardziej złożone. W pomiarach analitycznych wynikiem pomiaru jest z reguły liczba, tak jak w pomiarach wielkości fizycznych, ale pomimo tego występują trudności w pewnej mierze spowodowane stosowaniem odmiennych i nie uporządkowanych pojęć. Tekst trzeciego wydania Międzynarodowego Słownika Metrologii VIM [30] wskazuje, że problem został dostrzeżony gdyż znajdują się tam również odniesienia do pomiarów chemicznych. Pojawiają się one głównie w uwagach objaśniających poszczególne hasła, i zaledwie kilka razy w definicjach haseł takich jak materiał odniesienia (5.13), certyfikowany materiał odniesienia (5.14) lub wskazanie puste (4.2), w pomiarach analitycznych nazywane ślepym. Uwzględniając wspomnianą wyżej specyfikę pomiarów analitycznych jest to niewiele.

2.2. Analiza dokumentów

Poniżej zostanie przeprowadzona analiza niektórych dokumentów, z punktu widzenia jednoznaczności stosowanych tam pojęć i terminów związanych z dokładnością pomiarów. Wydawało by się, że podstawowym pojęciem jest **dokładność (accuracy)**. W wielu dokumentach (nie mówiąc już o piśmiennictwie) dokładność jest liczbową miarą jakości pomiaru rozumianą dowolnie, w zależności od autora. Tak jest w normach ASTM (American Society for Testing and Material) i z reguły w danych katalogowych aparatury pomiarowej, nawet prominentnych wytwórców. Coraz liczniejsze jest jednak stosowanie tego pojęcia w znaczeniu nie ilościowym, lecz jakościowym odnoszącym się do ostatecznego wyniku pomiaru. Niektóre ob-

szerne dokumenty takie jak [5] czy [6], szeroko omawiające zagadnienie niepewności w pomiarach analitycznych, nie przychylają się do żadnej z wymienionych wersji znaczeniowej i na wszelki wypadek ani razu nie używają słowa „accuracy”. Inne jednak definiują jakościowo pojęcie dokładności, i tak, w dokumencie [7], dokładność to

*“Ability of a measuring instrument to give responses close to a **true value**.*

*Note: In this context accuracy is a **qualitative concept**”*

i mniej restrykcyjnie w [8], bo już nie jest wymagana bezwzględnie wartość prawdziwa

*“**Accuracy** is a **qualitative term** referring to whether there is agreement between a measurement made on an object and its true (**target or reference**) value”.*

Definicje ilościowe pojęcia dokładności znajdziemy w dość starym dokumencie [9]

*“A quantity **referring to** the differences between the mean of a set of results or an individual result and the value which is **accepted as true or correct value** for the quantity measured”*

lub w całkiem nowym [10]

“Closeness of agreement between a quantity value obtained by measurement and the true value of the measurand”.

W dokumencie [11], wydanym przez grupę roboczą Eurachem, już całkowicie zrezygnowano z „wartości prawdziwej” i podano definicję

*“The closeness of agreement between a test result and the **accepted reference value**.*

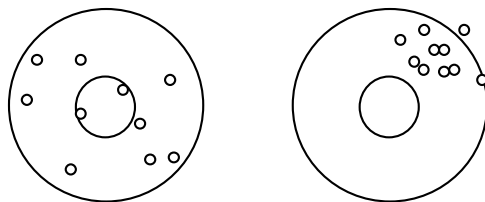
Note: The term accuracy, when applied to a set of test results, involves a combination of random components and a common systematic error or bias component”.

ale w wyjaśnieniu zasugerowano, że ma to być wartość liczbowa a nie ocena jakościowa, gdyż składa się z błędu przypadkowego i systematycznego, co się kłóci z dość enigmatyczną definicją.

Pojęcia błędu systematycznego i przypadkowego wciąż jeszcze pokutują w piśmiennictwie, aczkolwiek coraz rzadziej pojawiają się w oficjalnych dokumentach. W literaturze angielskojęzycznej (głównie amerykańskiej) występuje natomiast „precision”, tłumaczone na język polski jako precyzja oraz „trueness”, tłumaczone jako poprawność [30]. Publikacja [12] poświęcona jest wyjaśnieniu znaczeń tych dwóch terminów metrologicznych i nie jest całkiem jasna, gdyż nie wiadomo czy chodzi o określenia jakościowe, czy ilościowe.

Precision: “Closeness of agreement between independent test results obtained under stipulated conditions”.

Trueness: “Closeness of agreement between the average value obtained from the large series of test results and accepted reference value”.



Rys. 1. Błędne zobrazowanie graficzne różnicy pomiędzy precyzją a poprawnością pomiaru utożsamiające pomiar ze strzelaniem do celu

Definicja precyzji podana w [30] jest opatrzona tak zawiłymi uwagami, że trudno jest się nią posłużyć.

Spotykane zobrazowanie graficzne tych dwóch pojęć jest przedstawione na rys. 1 i jest całkowicie błędne. Nie można bowiem porównywać procesu pomiarowego do strzelania do tarczy. Strzelec widzi cel, dokładnie wie gdzie ma trafić, tylko mu się nie udaje. Realizujący pomiar nie zna wartości prawdziwej, a tylko dzięki swojej wiedzy i umiejętnościom udaje mu się do niej zbliżyć.

W starych podręcznikach to samo zobrazowanie było wykorzystywane do różniczenia pomiędzy błędami przypadkowymi i systematycznymi, ale tam zakładano istnienie (i domyślnie dostępność) wartości prawdziwej.

Wydaje się, że stąd pochodzi pomysł, aby pojęciu „trueness” przydawać miarę liczbową nazywaną różnie: błąd, błąd systematyczny lub opisowo jako „suma błędów wykrytych poprzez wzorcowanie lub znane warunki pomiaru”. Natomiast po angielsku nie używa się w tym przypadku „error” lecz „bias”, co może być tłumaczone na „odchylenie” [30], „odchyłka”, a czasami w ogóle nie jest tłumaczone i zostaje „po polsku” bias. W odniesieniu do pomiarów w analityce chemicznej przyjął się termin „obciążenie”, co może być mylące, gdyż w statystyce „obciążenie estymatora” oznacza zupełnie coś innego. Natomiast, o ile chodzi o pojęcie, to trafna wydaje się definicja przyjęta przez NIST [8] jako

*“Bias is a **quantitative** term describing the difference between the average of measurements made on the same object and its true value. In particular, for a measurement laboratory, **bias** is the **difference (generally unknown) between a laboratory’s average value (over time) for a test item and the average that would be achieved by the reference laboratory if it undertook the same measurements on the same test item**”,*

co prawda operująca nieszczęsnym pojęciem wartości prawdziwej, ale wyjaśniająca jak to określenie należy rozumieć. Określenia terminu „bias” w innych dokumentach są mniej precyzyjne lub wręcz błędne i często bazują na pojęciu błędu systematycznego (różnie rozumianego), np. w [11] z powołaniem na ISO 3534-1.

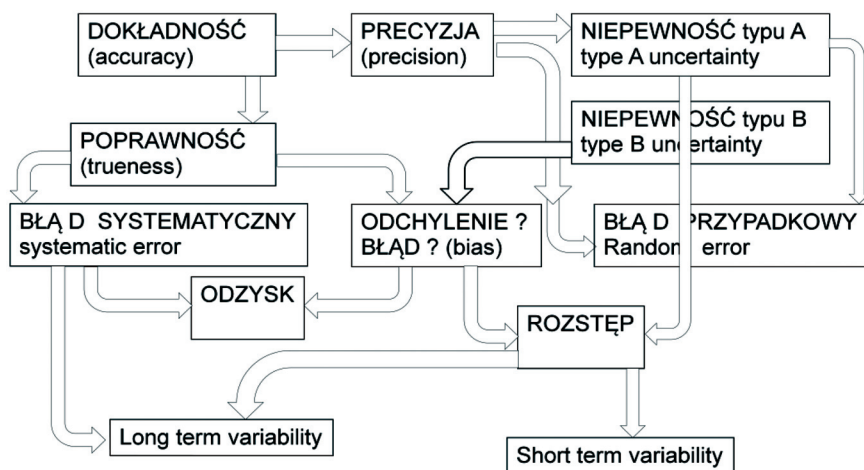
“The difference between the expectation of the test results and an accepted reference value. Note: Bias is the total systematic error as contrasted to random error. There may be one or more systematic error components contributing to the bias. A larger systematic difference from the accepted reference value is reflected by a larger bias value”.

Podobnie w [9] bias:

“Characterises the systematic error in a given analytical procedure and is the (positive or negative) deviation of the mean analytical result from the (known or assumed) true value.”

Natomiast termin „precyzja”, w literaturze dotyczącej pomiarów analitycznych, występuje jako „precyzja pośrednia” w znaczeniu odtwarzalności wewnątrzlaboratoryjnej lub międzylaboratoryjnej, co nie jest w pełni zgodne z definicją podaną w [12] ani podaną w VIM (2.23).

Przytoczone definicje wskazują, jak wielką wagę w pomiarach analitycznych przywiązuje się do sprawdzeń międzylaboratoryjnych i do hierarchii laboratoriów. Różnorodność definicji jest faktem co najmniej niepożądanym. Dlatego wprowadzanie do praktyki metrologicznej omawianych dwóch pojęć nie wydaje się konieczne, a o ile już, to jako pojęć jakościowych a nie ilościowych. Pierwsze z nich “precyzja” (precyzja pomiaru) określało by sytuację, gdzie niepewność typu A jest mniejsza od niepewności typu B, a drugie (poprawność pomiaru) sytuację odwrotną.



Rys. 2. Zobrazowanie graficzne zależności pomiędzy pojęciami

Na rys. 2 przedstawiono graficznie występujące w analizowanych dokumentach interpretacje niektórych pojęć. Przegląd ten, pomimo że niepełny, wskazuje dobitnie na trwający bałagan, nie tylko w obszarze terminów dotyczących dokładności ale, co ważniejsze, podstawowych pojęć. Nie należy się zatem dziwić, że w trudnej sztuce pomiarów analitycznych nie ma ani uporządkowania ani spójności pojęć. W praktyce utrudnia to wykonanie poprawnego budżetu niepewności, niezależnie od przyjętej techniki obliczeń (analiza rozkładów gęstości prawdopodobieństwa, metoda Monte Carlo, itp.). W cytowaniach zachowano język oryginalny dokumentów, aby uniknąć nietrafnych tłumaczeń, na co wskazano ostatnio w [13] i nie pogłębiać chaosu.

2.3. Kształtowanie się pojęć

Ilościowe oceny dokładności w pomiarach analitycznych kształtowały się odmiennie niż w pomiarach wielkości fizycznych. W ich ukształtowaniu dużą rolę odegrały przepisy i metody opracowane dla „systemów zapewnienia jakości”, stanowiących podstawę walidacji procedur stosowanych w określonym laboratorium. Stąd też wzięły się nawyki stosowania pozycyjnych miar obrazujących dokładność, takich jak „rozstęp” R (odległość pomiędzy skrajnymi wynikami w serii pomiarów) czy „odchylenie ćwiartkowe” (odległość pomiędzy skrajnymi wynikami dwóch środkowych kwartyli). Wartość rozstępu służyła też do oceny zgodności wariancji dwóch prób (test Linka) lub wielu prób (test Cadwella). Test Linka służy do porównania wariancji dwóch prób na podstawie rozstępów. Poprzez porównanie stosunku rozstępów $F_1 = \frac{R_1}{R_2}$, z zamieszczonymi w odpowiedniej tabeli wartościami granicznymi, można z określonym prawdopodobieństwem potwierdzić lub odrzucić hipotezę o równości dwóch wariancji, pochodzących z dwóch niezależnych zestawów obserwacji (prób). Test Cadwella pozwala na porównanie ze sobą wielu wariancji i służy do potwierdzenia lub odrzucenia hipotezy o zgodności tych wariancji. Tworzy się stosunek $F_2 = \frac{R_{\max}}{R_{\min}}$ i porównuje z wartością krytyczną zamieszczoną w odpowiednich tabelach uwzględniających prawdopodobieństwo potwierdzenia hipotezy, licznosc prób i licznosc obserwacji w próbach (musi być taka sama we wszystkich próbach). Dla miar wyrażanych przez rozstęp określano również dopuszczalne przedziały niepewności, często zależne od wartości stężenia oznaczanego analitu i z reguły nazywane przedziałami błędu. Inne miary statystyczne były stosowane rzadko i w ograniczonym zakresie.

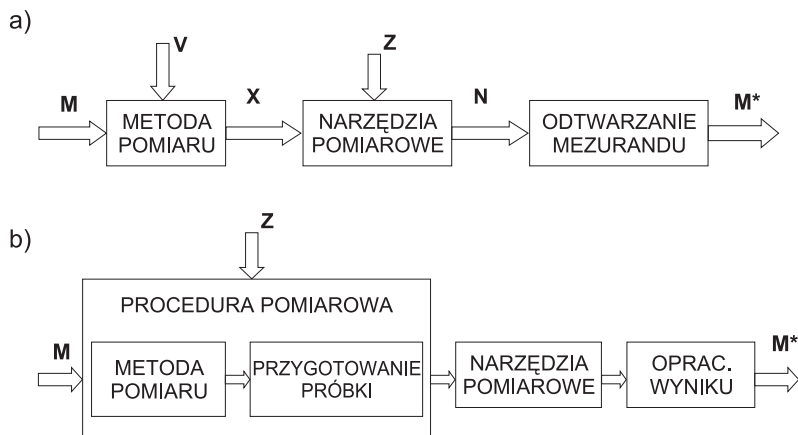
Zalecenia GUM odnośnie stosowania niepewności powstały przede wszystkim z myślą o ujednoliceniu oszacowania dokładności pomiarów wielkości fizycznych. O analityce wówczas zapomniano. Statystyczne miary dokładności zostały wprowadzone do analityki w wyniku bardzo szeroko zakrojonej akcji wydawania różnorodnych zaleceń (guide’ów), głównie przez Eurachem [5], [7], [10, 11], ale również i przez inne organizacje krajowe i międzynarodowe. Przede wszystkim należy tu wymienić pozycję [14], w której nie tylko omówiono zasady określania niepewności, ale również podkreślono korzyści płynące ze stosowania tych zasad. Od początku swojego istnienia propagatorem wprowadzania statystycznych miar niepewności do analityki chemicznej jest kwartalnik „Analityka”. Ukazało tam się wiele publikacji mających na celu nakłonienie analityków do stosowania pojęć niepewnościowych, np. [16 ÷ 18], zawsze jednak z pewną niewiarą odnoszących się do możliwości pełnej akceptacji zaleceń GUM. Niewiara w możliwości intelektualne pracowników laboratoriów analitycznych wydaje się nieuzasadniona, gdyż w tej samej „Analityce” ukazały się publikacje świadczące o stosowaniu tych zaleceń przez poszczególne laboratoria [19 ÷ 21], a w praktyce pewna liczba laboratoriów przechodzi poprawnie proces akredytacji. Skuteczność wszystkich wymienionych wyżej akcji, przeprowadzanych w najlepszej wierze, wydaje się być w znacznym stopniu ograniczona przez zasygnalizowany uprzednio bałagan terminologiczny i pojęciowy, wciąż panujący w zakresie

miar dokładnościowych [22]. Ważne rozróżnienie pomiędzy pojęciem niepewności typu A i typu B jest już jako-tako ugruntowane w obszarze pomiarów wielkości fizycznych i to głównie dlatego, że w momencie powstania GUM były to pojęcia nowe, i nie kojarzyły się z terminami zastanymi. W obszarze analityki rozróżnienie to nie zostało zaakceptowane i nie widać prób jego wprowadzenia. Przykładowo w [16] brak jest zaakcentowania, że wszystkie omawiane tam „różne sposoby...” należą do kategorii niepewności typu B. Można domniemywać, że powodem niechęci analityków do pełnego stosowania pojęć dokładnościowych jest odmiennosc pomiarów analitycznych od pomiarów wielkości fizycznych.

3. Odmienność pomiarów analitycznych

Proces pomiaru wielkości fizycznej polega na zdefiniowaniu mesurandu, doborze właściwej metody pomiaru, co jest najistotniejszą i najbardziej odpowiedzialną częścią całego procesu pomiarowego, doborze narzędzi pomiarowych i algorytmów odtwarzania mesurandu oraz opracowania wyniku pomiaru (rys. 3a). Wszystkie te czynności doprowadzić mają do założonej zgodności wartości mesurandu „M” z osiągniętym wynikiem „M*”. Projektując ten proces należy przede wszystkim zwrócić uwagę na czynniki ograniczające dokładność metody pomiaru „V”, gdyż eliminacja czynników decydujących o dokładności narzędzia pomiarowego „Z” jest ograniczona przede wszystkim względami finansowymi. W pomiarach wielkości chemicznych czy biologicznych (rys. 3b) dochodzą dwa istotne elementy tego procesu. Pierwszy to pobranie i przygotowanie próbki zawierającej badany analit lub inny parametr charakterystyczny próbki, np. zawartość określonych bakterii. Ponadto procedura badawcza często zakłada zniszczenie próbki, nie można powtórzyć pomiaru na tej samej próbce. Drugi to fakt, że tzw. materiały odniesienia (RM) lub nawet certyfikowane materiały odniesienia (CRM) nie mogą być traktowane tak samo jak wzorce w pomiarach wielkości fizycznych. Nie zawsze zapewniają one spójność pomiarową [23 ÷ 26]. W profesjonalnej analityce chemicznej używane są głównie zaawansowane technicznie narzędzia pomiarowe jak chromatografy, analizatory spektralne, itp., co implikuje dużą dokładność pomiarów. Dlatego na rys. 3b, jako czynnik newralgiczny na etapie instrumentalizacji pomiaru, zaznaczono nie zakłócenia Z ale wzorcowanie W.

Sposób pobrania i przygotowania próbki może warunkować poprawność zastosowanej metody pomiaru i mieć istotny wpływ na wynik pomiaru. Właściwość ta stawia personelowi laboratoryjnemu wysokie wymagania dogłębnej i fachowej wiedzy, zwłaszcza w przypadku analiz nie rutynowych. Nawet jednak najwyższa staranność i fachowość nie zapewnia poprawności wyników pomiarów analitycznych w przypadku braku wiedzy lub ograniczonej wiedzy o składzie matrycy, czyli tego, co oprócz analitu zawarte jest w próbce [5], [27]. Badanie zawartości wszystkich składników próbki jest bezzasadne ze względów ekonomicznych. Naturalnym rozwiązaniem jest zastosowanie metody selektywnej w stosunku do badanego analitu. Jednak zasób dostępnych selektywnych metod analitycznych jest ograniczony. Wagę selektywno-



Rys. 3. Proces pomiarowy przy pomiarach wielkości fizycznych a)
i przy pomiarach analitycznych b)

ści w analityce podkreśla stosowanie tam określeń „metoda selektywna”, czyli dość wybiórcza i „metoda specyficzna”, czyli silnie selektywna.

Przedstawione wyżej trudności są mniej istotne przy oszacowaniu niepewności typu A, czyli „precyzji (odtwarzalności) wewnątrzlaboratoryjnej”, gdyż próbkę można podzielić na kilka czy kilkanaście porcji, a w stwierdzonej niepewności zawiera się również niepewność wynikająca z operacji podziału. Sprawdzenia odtwarzalności międzylaboratoryjnej wymagają transportu próbki, co może być źródłem dodatkowej niepewności.

Wzorcowanie procedury za pomocą CRM dodanego do próbki ślepej (pozbawionej mierzonego analitu) może być nie adekwatne w przypadku innego składu matrycy. Wątpliwa jest wówczas ocena błędu (błędu systematycznego, obciążenia, biasu). Dlatego w analityce stosuje się również specyficzny sposób wzorcowania, polegający na celowym dodawaniu znanej ilości analitu do **badanej próbki** i sprawdzaniu czy użyta procedura pomiarowa wykrywa poprawną wartość dodanego analitu w tej konkretnej próbce. Sposób ten ma nazwę „metoda odzysku” i jest przedstawiany niekiedy błędnie nie jako metoda wzorcowania, ale jako określenie dokładności pomiaru wraz ze wskazaniem na dopuszczalny przedział błędu. Można zacytować:

„**Dokładność** może być przedstawiona jako **procent odzysku** który oblicza się wg wzoru:

$$D = \frac{x_i}{m} 100 \%$$

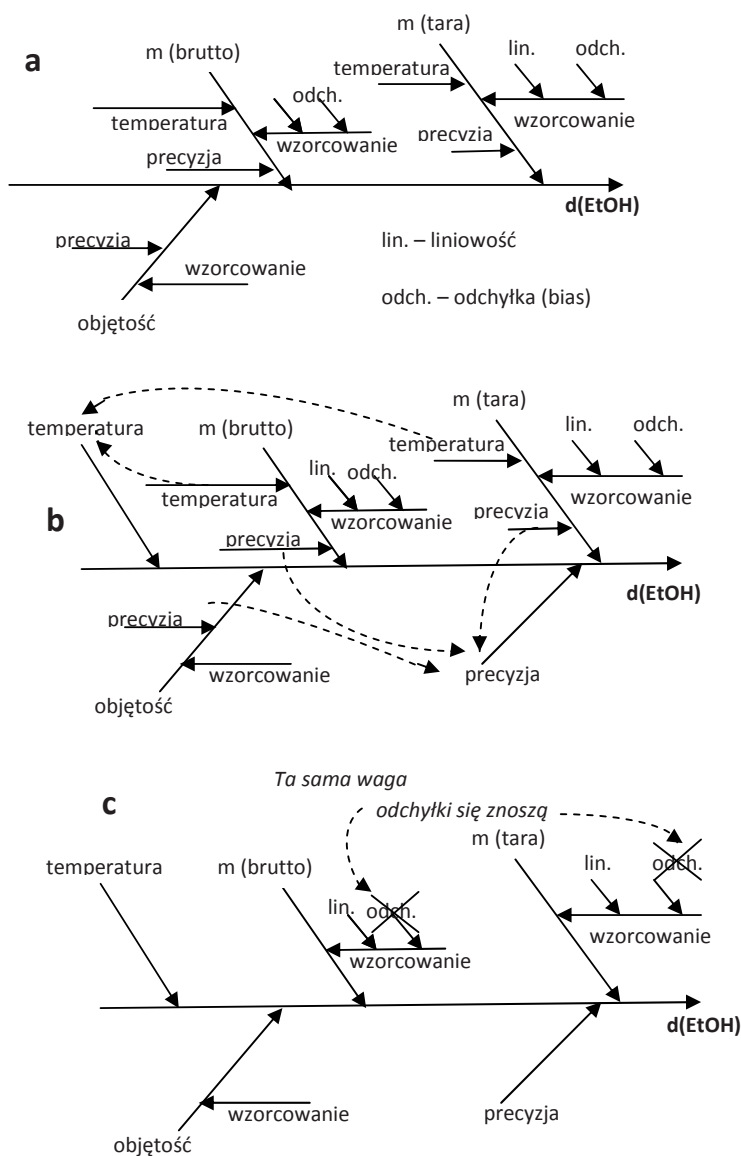
gdzie x_i - oznaczona ilość analitu w badanej próbce, m – znana ilość analitu w badanej próbce

Kryteria akceptacji

Odzysk powinien wynosić **95 – 105 %** w przypadku składnika głównego i **80 – 120 %** dla składników na poziomie śladowym (wartości te zależą między innymi od stężenia analitu w badanej próbce i metody badania).”

Określenie: „oznaczona ilość analitu” w powyższym cytacie należy rozumieć jako wartość zmierzoną użytą metodą. Trudno się zgodzić, aby wyznaczenie odzysku wy-czerpywało problem dokładności metody.

Ze sposobów używanych w „metodach zarządzania jakością” przeniknęło do ana-litycznych technik pomiarowych wykorzystanie wykresów Ishikawy do graficznego



Rys. 4. Wykorzystanie wykresów Ishikawy do analizy błędów i niepewności [5],
 a – zobrazowanie początkowe,
 b – powiązanie podobnych składowych błędów i niepewności,
 c – kompensacja błędów addytywnych poprzez użycie metody różnicowej

zobrazowania potencjalnych źródeł błędów i niepewności [19]. Zobrazowania te znane są również pod nazwą „wykresy przyczynowo – skutkowe”. Są one szczególnie pomocne przy walidacji metod pomiarowych. W oparciu o te wykresy proponowane są różne sposoby redukcji bądź to niepewności (precyzji) bądź błędu (bias'u). Na rys. 4 przedstawiono procedurę pomiaru gęstości poprzez pomiar masy i objętości, przy czym przy pomiarze masy uwzględniano tarę. Na pierwszym wykresie przedstawiono wielkości wpływające na wynik pomiaru. Na drugim zasygnalizowano powiązania pomiędzy wielkościami warunkującymi dokładność pomiaru, a na trzecim zaproponowano uproszczenie procedury pomiarowej poprzez globalne uwzględnienie wpływu temperatury, globalne uwzględnienie precyzji (należy domniemywać że w znaczeniu niepewności typu A) oraz kompensację błędów wagi. Uproszczenia te oparte są na założeniu o istnieniu korelacji pomiędzy źródłami niepewności oraz o tożsamości błędów. Niestety, nie są one opatrzone komentarzami na temat dopuszczalności takich założeń. Natomiast pewną istotną miarą poprawności opracowania metody pomiarowej jest unikanie korelacji pomiędzy wynikami pomiarów pośrednich. Zmniejszanie niepewności poprzez wykorzystanie korelacji rzadko kiedy jest skuteczne. Lepiej jest się zastanowić czy nie można tak poprowadzić procesu pomiarowego, aby korelacji uniknąć. W pomiarach analitycznych z reguły ich się nie da uniknąć, a z uwagi na skomplikowaną procedurę pomiarów, wyznaczenie współczynnika korelacji jest mało precyzyjne.

Opracowane i rozwijane są strategie pomiarów w sytuacjach ograniczonej wiedzy o mesurandzie. Mogą to być strategie nawiązujące do techniki rozpoznawania obrazów, co od razu implikuje przeprowadzanie ogromnej liczby pomiarów. Mogą wykorzystywać Analizę Głównych Składowych [28] (PCA – *Principal Component Analysis*), klasyfikację wektorową [29] (SVC – *Support Vector Classification*) lub [8] EDA (*Exploratory Data Analysis*) będącą zobrazowaniem graficznym, z którego ma wynikać model, a nie estymacja parametrów. Wszystkie wymienione techniki realizowane są z wykorzystaniem zaawansowanych programów komputerowych. Z uwagi na złożoność procedur w pomiarach analitycznych jest zupełnie możliwe, że strategie te zostaną w przyszłości zastosowane w analityce. Analiza dokładności w takich sytuacjach jest problemem całkowicie otwartym.

4. Podsumowanie

Brak uporządkowania pojęć, metod i procedur związanych z analizą dokładności w pomiarach analitycznych jest źródłem nieporozumień i frustracji. Byłoby bardzo wskazane, aby Główny Urząd Miar we współpracy z Polskim Centrum Akredytacji wypracował zalecenia umożliwiające laboratoriom analitycznym postępowanie z jednej strony zgodne z obowiązującymi przepisami akredytacyjnymi, a z drugiej strony akceptowalne przez laboratoria. Zalecenia takie powinny wskazywać, które z dokumentów organizacji międzynarodowych mają być przestrzegane i co ważniejsze, które mogą być ignorowane. Wydaje się, że zalecenia te powinny bazować na bardzo niewielkiej liczbie dokumentów. W przeciwnym przypadku, nieuniknione

są konflikty pojęciowe. Ostatni akapit wstępu do słownika VIM wskazuje, iż jego autorzy zdawali sobie sprawę ze zbyt obszernego zbioru pojęć tam zamieszczonych, ale nie zdecydowali się na odrzucenie pojęć niepotrzebnych, ale używanych. Dlatego uznali za dopuszczalne dokonanie wyboru niektórych zalecanych pojęć i odrzucenie innych. Zalecenia te z jednej strony powinny być wnikliwie przekonsultowane z odpowiedzialnymi laboratoriami analitycznymi działającymi w sferze produkcyjnej, medycznej i środowiskowej, nie zapominając o SANEPID-ach, ale z drugiej strony nie należy ulegać wciąż obecnej niechęci tych laboratoriów do stosowania w pełni pojęć niepewnościowych. Niechęć ta nie wynika z oportunistyki środowiska analityków, ale z odmienności pomiarów analitycznych. Ta trudność jest do pokonania. Po uzyskaniu konsensusu konieczne jest fachowe i odpowiedzialne przetłumaczenie owych wybranych dokumentów na język polski, unikając niepotrzebnych zmian nazw pojęć już zadomowionych w języku polskim („mezurand” na „menzurand”, wielkość „wpływająca” na „wpływowa” itp.). Należy w tej pracy unikać odautorskich „komentarzy”, gdyż z reguły stawiają one użytkownika w niekomfortowej sytuacji, gdyż nie wie komu ma wierzyć, tekstowi dokumentu czy komentatorowi.

Problem dokładności w pomiarach analitycznych będzie narastać, gdyż rozwój technik pomiarowych w analityce, w tym głównie analityce medycznej, jest znacznie szybszy niż w dziedzinach „tradycyjnych”. Jesteśmy na etapie pierwszych zastosowań praktycznych „labs-on-chip”. Instrumentarium oparte na nanotechnologii, umożliwiające między innymi pomiary wewnątrzkomórkowe, otworzy nowe wyzwania przed laboratoriami. Przygotowanie próbek do takich badań będzie wymagało nowych technik i procedur. Może to w znacznym stopniu zachwiać dotychczasowymi ustaleniami w zakresie dokładności. O ile obecnie problem nie jest uporządkowany, to co będzie wówczas?

Bibliografia

- [1] GUM Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1995.
- [2] E. Bulska: *Metrologia Chemiczna, Sztuka prowadzenia pomiarów*. Wyd. MALAMUT, Warszawa 2008.
- [3] J. Namieśnik, P. Konieczka (red.): *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*. WNT, Warszawa 2007.
- [4] J. Zakrzewski: *Praktyczne aspekty wyznaczania błędu i niepewności pomiaru*. *Pomiary Automatyka Kontrola* nr 2, 2005.
- [5] CITAC / EURACHEM Guide to Quality in Analytical Chemistry An Aid to Accreditation.
- [6] EA-4/02 Publication Reference: Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration, 1999.
- [7] EURACHEM / CITAC Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Wyd. II, 2000.
- [8] NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/eda.htm>
- [9] IUPAC Compendium of Chemical Terminology – Golden Book, 1985.

- [10] EURACHEM / CITAC Guide. Use of uncertainty information in compliance assessment wyd. I, 2007.
- [11] EURACHEM Guide; The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 1998.
- [12] Menditto A., Patriarca M., Magnusson B.: *Understanding the meaning of accuracy trueness and precision*. Accreditation Quality Assurance, 2007.
- [13] Sierzuptowski A.: *Po pierwsze kompetencje*. Analityka nr 2.
- [14] EA-4/16 Guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing, 2003.
- [15] B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysel: *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*. Nordtest Technical Report 569,
- [16] E. Bulska, T. Wontorski: *Różne sposoby postępowania przy wyznaczaniu niepewności pomiarów*. Analityka nr 3, 2008,
- [17] A. Kujawska, P. Fotowicz: *Alternatywny sposób obliczania niepewności w chemii analitycznej*. Analityka nr 1, 2004,
- [18] W. Hyk, Z. Stojek: *E-stat – statystyka przez Internet*. Analityka nr 4, 2001.
- [19] K. Sęk, A. Kanecka Hanić, D. Barańkiewicz: *Porównanie niepewności wyników...* Analityka nr 1, 2008.
- [20] A. Kujawska: *Niepewność wyniku miareczkowania kwasowo-zasadowego*. Analityka nr 1, 2004.
- [21] A. Sierzupowski: *Niepewność pomiaru metod instrumentalnych – pomiar pH*. Analityka nr 4, 2005.
- [22] B. Jerzak: *List do Redakcji*. Analityka nr 1, 2010.
- [23] R. Kaczmarkowski, B. Jerzak: *Używanie i nadużywanie certyfikowanych materiałów odniesienia*. Analityka nr 1, 2002.
- [24] A. Wilk: *Wzorce do analiz substancji farmaceutycznych*. Analityka nr 1, 2005.
- [25] M. Malesa, T. Matras: *Wzorcowanie wyposażenia pomiarowego laboratorium*. Analityka nr 2, 2009.
- [26] B. Jerzak: *Ponownie o metrologii chemicznej*. Analityka nr 2.
- [27] E. Bulska: *Pobieranie próbek, kontrowersyjny element budżetu niepewności*. Analityka nr 1, 2007.
- [28] J. Shlens: *A Tutorial on Principal Component Analysis*. 2009, [//www.sn1.salk.edu/~shlens/pub/notes/pca.pdf](http://www.sn1.salk.edu/~shlens/pub/notes/pca.pdf)
- [29] Chih-Wei Hsu, Chih-Chung Chang, and Chih-Jen Lin: *A Practical Guide to Support Vector Classification*, <http://www.csie.ntu.edu.tw/~cjlin>
- [30] *Międzynarodowy słownik metrologii (VIM)*, Wyd. PKN, Warszawa, 2010.