

Michał Krasodomski, Marek Kwinta

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Problematyka korelacji pomiędzy standaryzowaną a rzeczywistą precyzją metod badań produktów naftowych w międzynarodowych badaniach porównawczych

Na podstawie analizy wyników oznaczeń zebranych podczas wieloletnich międzynarodowych badań biegłości laboratoriów działających w obszarze analizy produktów naftowych pokazano problemy związane z obserwowanymi różnicami w precyzji powszechnie stosowanych metod analitycznych. Wskazano, że wartości odtwarzalności większości metod analitycznych przekraczają wartości deklarowane w odpowiednich normach. Podczas oceny zgodności jakości towaru z wymaganiami przyjmowana do tej oceny tolerancja parametrów jakościowych towaru jest obliczana z wartości odtwarzalności metody. Obserwowane zawyżenia odtwarzalności metod analitycznych utrudniają zarówno porównywanie wyników analiz uzyskiwanych w różnych laboratoriach, jak i ocenę zgodności towaru z wymaganiami. Sytuacja ta wymaga podjęcia działań weryfikujących przez odpowiednie organizacje normalizacyjne.

Słowa kluczowe: badania biegłości, precyzja oznaczeń, odtwarzalność metody.

The problem of correlation between the standardized and the actual precision of the test methods of petroleum products analysis in international comparative studies

In this article, based on the tests results, collected during multiannual, international laboratory proficiency assessments, the problems associated with the differences in precision of commonly used analytical methods are shown. It was shown that the reproducibility values of the majority of test methods exceed the values presented in the relevant standards. In the process of evaluation of product compliance with the requirements, the tolerance of quality parameters of the product is calculated from the reproducibility value. Observed increase of the reproducibility value of the analytical methods hinders both comparison of test results obtained in different laboratories and evaluation of product compliance to the requirements. This situation requires verification actions by the relevant standardization bodies.

Keywords: proficiency assessments, precision, reproducibility.

Wstęp

Jakość towaru obecnego na rynku, zwłaszcza w obszarze produktów naftowych, jest szczegółowo określona wymaganiami sformułowanymi w postaci dokumentów normalizacyjnych, wymieniających jednocześnie dedykowane metody analityczne służące do oceny poszczególnych parametrów jakościowych tego towaru. Oznaczenia te są z reguły wykonywane w wyspecjalizowanych, często akredytowanych

laboratoriach analitycznych, a ich podstawową cechą jest niezależność, co oznacza, że otrzymany wynik średni teoretycznie powinien w najlepszy możliwy sposób odzwierciedlać rzeczywistą wartość mierzonego parametru, niezależnie od tego, w którym laboratorium był on uzyskany.

Każdy wynik pomiaru analitycznego jest oceniany przy określonym poziomie ufności (zwykle 95%) i jest obciążony

określonym przedziałem nieokreśloności. Na zakres tego przedziału mają wpływ zarówno cechy metody analitycznej i charakter analitu, jak i przypadkowe oddziaływania środowiskowe. W dokumentach normalizacyjnych czynniki te są charakteryzowane przez parametry precyzji metody, to jest powtarzalność i odtwarzalność, a niekiedy również jej obciążenie (*bias*). Uzyskując określony wynik, można zatem jedynie stwierdzić, że wartość mierzonego parametru mieści się w pewnych granicach, i na tej podstawie podjąć decyzję o zgodności bądź niezgodności towaru z wymaganiami.

Badania precyzji metody analitycznej są nieodłącznym składnikiem procedury tworzenia nowej normy [4] i stanowią odrębny dokument, dostępny zwykle jedynie w krajowej jednostce normalizacyjnej. Dokument ten powstał dzięki statystycznemu opracowaniu odpowiedniej populacji wyników uzyskanych przez doświadczone laboratoria w czasie tworzenia nowej normy. Tak wyznaczone parametry precyzji są następnie wykorzystywane podczas wdrażania określonej metody do praktyki laboratoryjnej i służą jako wewnętrzny sprawdzian poprawności bieżącego wykonywania tej procedury. Niemniej należy pamiętać, że powstawały one w okresie tworzenia normy i mimo okresowej weryfikacji norm mogą nie uwzględniać późniejszych zmian składu badanego produktu ani rozwoju stosowanej aparatury pomiarowej.

Wymóg porównywalności uzyskiwanych wyników oznaczania cech jakościowych towaru jest realizowany przez wprowadzenie systemu certyfikacji laboratoriów, w którym szczegółowej analizie poddaje się nie tylko stosowaną procedurę analityczną, ale również, podczas auditów, stopień jej opanowania w akredytowanym laboratorium. Dodatkowo zaś wprowadzono obowiązek uczestnictwa tych laboratoriów w organizowanych na skalę międzynarodową badaniach biegłości, prowadzonych przez wyspecjalizowane ośrodki naukowe. W przypadku oceny produktów naftowych Instytut Nafty i Gazu – PIB uczestniczy w badaniach międzynarodowych przeprowadzanych przez IIS (Institute for Interlaboratory Studies) w Holandii [2]. Podobne badania organizowane były również przez INiG – PIB [7].

W procesie określania biegłości laboratoriów, w odróżnieniu od procedury wyznaczania precyzji danej metody, bierze udział znacznie większa liczba laboratoriów, nie zawsze wykazujących się znacznym doświadczeniem analitycznym. Należy jednak mieć na uwadze fakt, że podstawowym celem

tego rodzaju badań jest sprawdzenie jednorodności puli wyników uzyskiwanych dla określonego produktu i określenie, jaka część wyników otrzymanych przez laboratoria biorące udział w procesie mieści się w obszarze deklarowanym w normie jako poprawny wynik oznaczania.

Rezultaty uzyskiwane w ramach badań biegłości laboratoriów stanowią dodatkowo niezmiernie cenny materiał weryfikujący pewne zapisy norm przedmiotowych, zwłaszcza dotyczące możliwości zamiennego stosowania różnych znormalizowanych procedur analitycznych wykorzystywanych do oceny określonego parametru jakościowego. Wyniki te mogą także wstępnie sygnalizować problemy analityczne pojawiające się przy pewnych zmianach czy modyfikacjach matrycy analitu.

Materiał doświadczalny pochodzący z badań biegłości laboratoriów, gromadzony praktycznie od 1997 roku do dziś, jest niezmiernie bogaty. Wyniki laboratoriów uzyskane w IIS są od 2005 roku zamieszczane w Internecie, w formie raportów końcowych [5]. Zamieszczono w nich również wyniki pomiarów otrzymane w poszczególnych laboratoriach, a także dane dotyczące stosowanej metody analitycznej. Ta ostatnia informacja jest szczególnie istotna, gdy istnieje możliwość oznaczania cechy jakościowej produktu różnymi metodami analitycznymi, a problem stanowi ocena niepewności uzyskiwanego wyniku. IIS specjalizuje się w organizowaniu badań biegłości 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 prowadzone badania biegłości w zakresie konkretnej metodyki analitycznej – w przypadku gdy pojawiają się sygnały o problemach porównywalności wyników oznaczania otrzymywanych w różnych laboratoriach (np. liczba cetanowa, polichlorowane bifenyly – PCB czy gazy rozpuszczone w oleju transformatorowym – DGA).

Niniejsza praca dotyczy głównie analityki produktów naftowych – zwłaszcza że w wielu badaniach uczestniczyło akredytowane laboratorium INiG – PIB, uzyskując oceny wskazujące na biegłość w obszarze prowadzonych prac analitycznych z zakresu badań produktów naftowych i pokrewnych [3].

Badania biegłości a oszacowanie precyzji metody

Jak już wspomniano, oznaczenie parametrów precyzji, to jest powtarzalności i odtwarzalności metody, ma na celu określenie obszaru jej stosowania oraz oszacowanie zakresów, w których, z założonym prawdopodobieństwem,

należy spodziewać się rzeczywistego wyniku mierzonej cechy produktu.

Populacja wyników oznaczania przygotowanych i zakodowanych substancji wzorcowych 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 ma ona rozkład 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 tablicę analizy wariancji i oblicza estymatory precyzji. Efektem tych działań jest wyznaczenie dwóch parametrów precyzji znanych z każdej znormalizowanej metody badań, to jest powtarzalności i odtwarzalności.

Dla przypomnienia – powtarzalnością (r) nazywamy różnicę pomiędzy dwoma wynikami oznaczeń otrzymanymi przez tego samego wykonawcę przy użyciu tej samej aparatury w jednakowych i stałych warunkach oznaczania i przy zastosowaniu identycznego materiału badawczego. Może ona w dłuższym czasie stosowania, podczas normalnego, poprawnego wykonania oznaczania, przekroczyć tylko w jednym przypadku na dwadzieścia, co odpowiada poziomowi ufności 95%, określoną w normie wartość, zwykle podaną w tablicy czy zapisaną równaniem $r = f_r(x)$, w którym x jest obliczoną średnią uzyskanych wyników, zwykle pochodzących z dwóch pomiarów.

Odtwarzalnością (R) natomiast nazywamy różnicę pomiędzy dwoma pojedynczymi i niezależnymi wynikami oznaczeń otrzymanymi przez różnych wykonawców w różnych laboratoriach przy zastosowaniu identycznego materiału badawczego. W dłuższym czasie stosowania, podczas normalnego i poprawnego wykonania oznaczania, może ona przekroczyć tylko w jednym przypadku na dwadzieścia określoną wartość, również zwykle podaną w tablicy lub zapisaną analogicznym równaniem $R = f_R(x)$, w którym x jest obliczoną średnią porównywanych wyników.

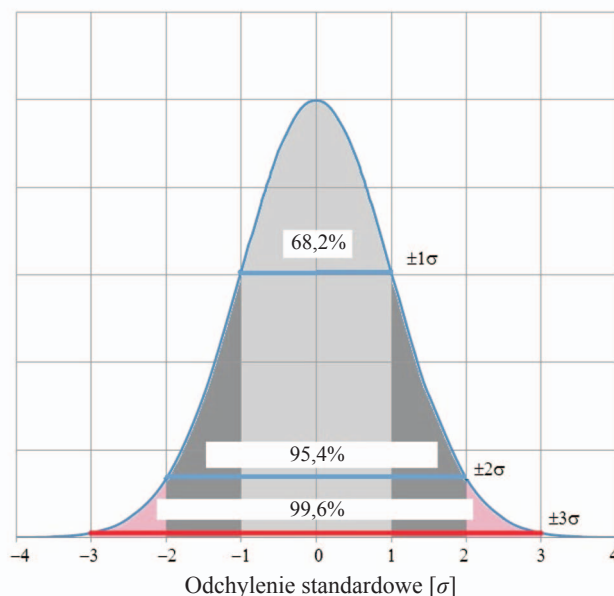
Odmienne cele są stawiane badaniom biegłości laboratorium. W tym przypadku stosowana metoda jest znana, zwykle zapisana w postaci normy, o wyznaczonych wcześniej parametrach precyzji, a kwestię do ustalenia stanowi stwierdzenie, czy wynik uzyskany w danym laboratorium mieści się w obszarze odtwarzalności całej populacji wyników uzyskanych tą metodą. Podobnie jak w analizie statystycznej wyników zebranych podczas oceny precyzji metody tu również zakłada się, że wszystkie rozpatrywane wyniki pochodzą z jednego rozkładu normalnego, innymi słowy zmiana laboratorium nie ma innego wpływu na uzyskany wynik oznaczania niż przypadkowy.

Drugim istotnym atrybutem badań biegłości jest najczęściej przyjęcie testu jednopunktowego, to znaczy oznaczeniom w wielu laboratoriach poddaje się próbkę o wybranym poziomie cechy będącej przedmiotem zainteresowania, naj-

częściej zbliżonym do wartości spotykanej w produktach handlowych. Próbkę do badań, zgodnie z przyjętymi przez IIS zasadami [6], przygotowuje się przez uśrednienie produktu, a następnie sprawdzenie, czy poziom mierzonej cechy odpowiada przyjętym założeniom. Z kolei organizatorzy upewniają się, że materiał będzie stabilny w okresie oceny biegłości, sprawdzają jego homogeniczność, butelkują i rozsyłają do uczestników badań po zaopatrzeniu próbek w odpowiednie etykiety. Nie zachodzi tu konieczność szlifowania próbek, jak jest to wymagane podczas wyznaczania parametrów statystycznych metody, zgodnie z normą PN-EN ISO 4259 [4]. Analizie zwykle podlega pojedyncza próbka, natomiast uczestnicy badań pozostają anonimowi.

Istotą oceny wyniku uzyskanego w laboratorium jest sprawdzenie jego położenia na wykresie rozkładu normalnego, co z kolei charakteryzuje jego odległość od średniej wartości badanej populacji wyników, która z założenia jest najlepszym odzwierciedleniem wartości rzeczywistej mierzonej cechy. Praktycznie wyznacza się w tym celu wartość Z -score, która jest wartością bezwzględną odchylenia wyniku danego laboratorium od zaakceptowanej wartości średniej wyrażoną w krotności odchylenia standardowego odtwarzalności metody, to jest $|Z| = |x - \mu| / \sigma$.

Na rysunku 1 pokazano przebieg krzywej gęstości rozkładu normalnego i zaznaczono zakresy odchylen od wartości średniej (umownie równej „0”), w których pokazano sumaryczne prawdopodobieństwo znalezienia wyników pomiarów w populacji o rozkładzie normalnym w odniesieniu do wartości średniego odchylenia standardowego.



Rys. 1. Wartości pól powierzchni pod krzywą gęstości rozkładu normalnego odpowiadają sumarycznemu prawdopodobieństwu znalezienia wyniku uzyskanego w laboratorium w zaznaczonych obszarach, odpowiadających odpowiednio wartościom odchylen $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$, $\pm 3\sigma$

Inaczej mówiąc, w zakresie odchyłeń od średniej od -1σ do $+1\sigma$ lokuje się $\sim 68\%$ całej puli otrzymanych wyników, a w zakresie $\pm 2\sigma$ obserwuje się $\sim 95\%$ wyników – i ta liczba jest zwykle przyjmowana jako poziom ufności metody, wskazujący, że podczas rutynowej i poprawnej pracy w serii dwudziestu pomiarów może pojawić się pojedynczy, przypadkowy wynik poza wskazanym przedziałem.

Przyjęta zatem przy ocenie biegłości wartość $|Z|$ klasyfikuje laboratorium w sposób następujący:

- $|Z| \leq 1$ Wynik „dobry” powinno uzyskać $\sim 68\%$ laboratoriów.
- $1 < |Z| \leq 2$ Wynik „zadowolający” wystąpi w $\sim 27\%$ przypadków.
- $2 < |Z| \leq 3$ Wynik „wątpliwy” będzie obserwowany w $\sim 5\%$ przypadków.
- $|Z| > 3$ Wyniku „niezadowolającego” można się spodziewać w $\sim 0,3\%$ przypadków.

Należy tu wyraźnie zaznaczyć, że przedstawione zależności wyznaczono na podstawie założenia normalności rozkładu wyników uzyskiwanych w stosowanej procedurze analitycznej. Dodatkowo wskazuje to, że uzyskany pojedynczy wynik faktycznie nie może dyskwalifikować laboratorium, choćby z tego względu, że z samej istoty rozkładu normalnego wynika możliwość losowego zaobserwowania wyników leżących poza wybranym obszarem odtwarzalności, niemniej taka obserwacja wymaga szczegółowej analizy, w celu potwierdzenia jej przypadkowego charakteru.

Rezultaty badań międzylaboratoryjnych, a zwłaszcza wyniki ich opracowania statystycznego przesyłane uczestnikom i (jak wspomniano wcześniej) zamieszczone w Internecie, są cennym materiałem informacyjnym, charakteryzującym problemy analityczne związane z wykonaniem poszczególnych oznaczeń, mogącym również sugerować konieczność podjęcia określonych prac normalizacyjnych. Innymi słowy, w pojedynczych przypadkach można je uznać za sygnał dla ich uczestnika wskazujący potrzebę zbadania przyczyn obserwowanego odchylenia wyniku laboratorium od zebranej populacji wyników i podjęcia decyzji o ewentualnej konieczności ponownej walidacji wykonywanej procedury. To także znak dla organów normalizacyjnych, zwłaszcza w przypadku wystąpienia bi- lub polimodalnych rozkładów populacji wyników oznaczeń parametrów uznawanych dotychczas za charakteryzowane rozkładami gaussowskimi.

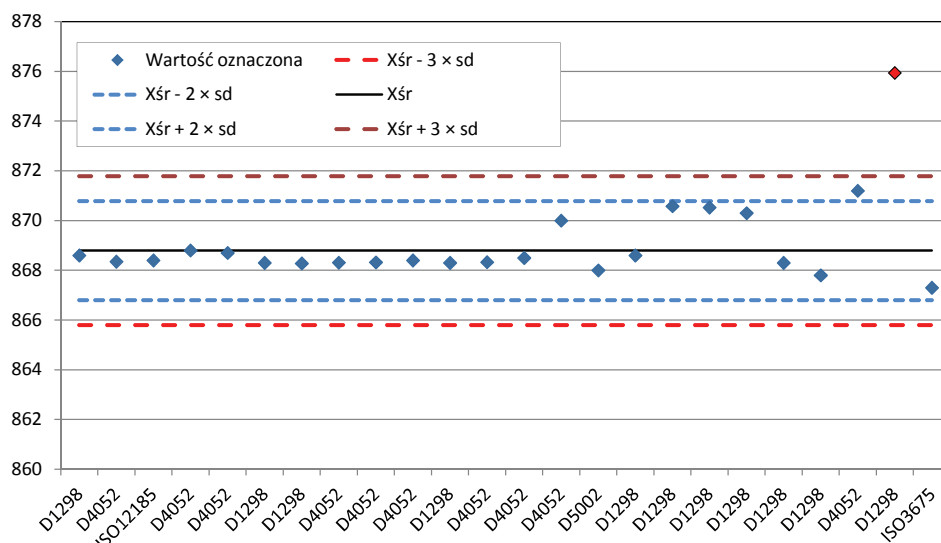
Obserwowane różnice mogą również świadczyć o pojawieniu się problemów związanych z procesem wykonania znormalizowanej procedury, powodowanych na przykład zmianami stosowanych komponentów analizowanych produktów. Mogą one także oznaczać brak możliwości uznania zamienności metod analitycznych wskazanych do oceny określonej cechy jakościowej badanego produktu. Może to wskazywać na konieczność weryfikacji lub nowelizacji tych procedur.

Ważną informacją z punktu widzenia użytkownika towaru jest dopuszczona w wielu normach przedmiotowych zamienność wykorzystywanej procedury analitycznej – stosowanie różnych norm dla oznaczenia określonej cechy towaru. Typowy przykład to oznaczenie zawartości siarki w produktach naftowych – w literaturze brak jest informacji o porównywalności wartości odtwarzalności wyników pomiarów tego parametru różnymi metodami.

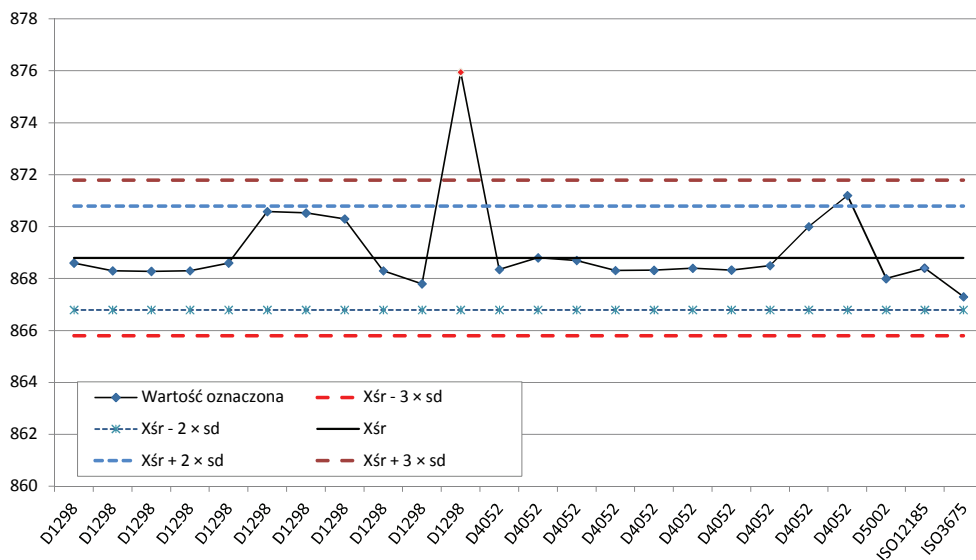
Cennym elementem, ułatwiającym korzystanie ze sprawozdań organizatora badań biegłości, jest wprowadzona opisowa ocena każdej populacji uzyskanych wyników oznaczeń, a dodatkowo wyraźne wskazanie obserwowanych odchyłeń wyznaczonych dla każdej populacji wyników od wartości parametrów precyzji deklarowanych w stosowanych normach.

Oprócz wspomnianej informacji oceniającej wynik otrzymany w laboratorium, w sprawozdaniach przedstawiono, w formie dwóch rodzajów wykresów, obraz uzyskanej populacji wyników. Pierwszy to klasyczny wykres zależności (uporządkowanej w kolejności rosnącej) otrzymanej wartości oznaczania od kodu laboratorium, który umożliwi łatwą ocenę wizualną rozproszenia całej populacji wyników.

Na rysunku 2 pokazano przykładowy obraz rozproszenia całej populacji wyników pomiarów gęstości oleju turbino-owego podczas jednego z badań biegłości.



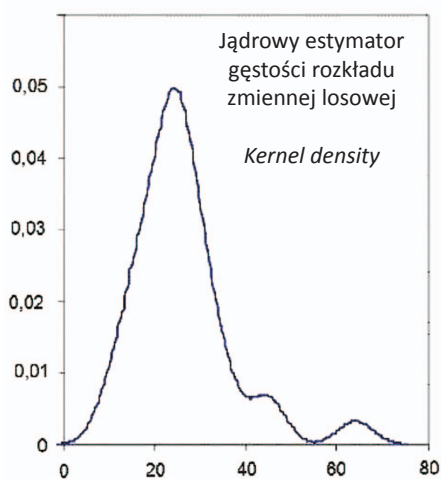
Rys. 2. Populacja wyników uzyskanych podczas oznaczania gęstości oleju turbino-owego. Na osi rzędnych podano symbol stosowanej normy: ISO – normy międzynarodowe, D – normy ASTM D



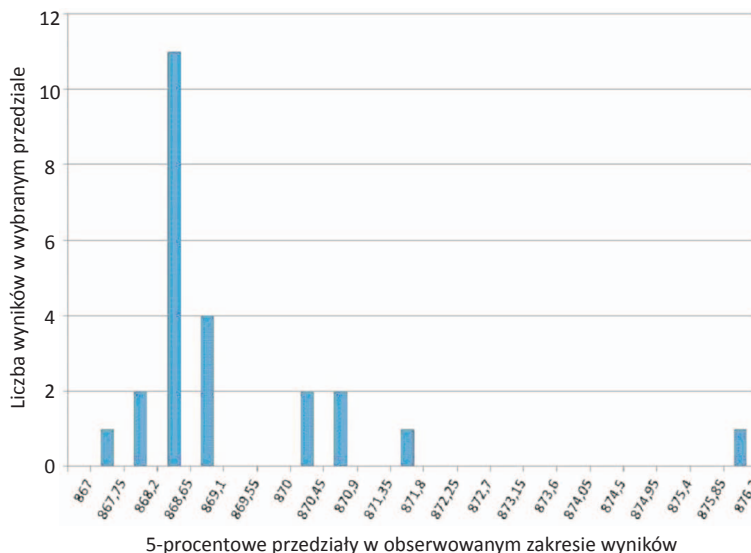
Rys. 3. Populacja wyników oznaczania gęstości oleju turbinowego, uporządkowana rosnąco, w obrębie różnych stosowanych norm: ISO – normy międzynarodowe, D – normy ASTM D

Jak można zauważyć, wyniki pomiarów podane w porządku rosnącym na rysunku 2 otrzymano różnymi metodami znormalizowanymi. W tej ocenie są one traktowane równorzędnie. Na rysunku 3 pokazano wspomnianą populację po uporządkowaniu wyników w porządku rosnącym, ale dla każdej metody odrębnie, co umożliwia zaobserwowanie różnic w rozproszeniu wyników uzyskiwanych różnymi metodami.

Drugi rodzaj wykresu (rysunek 4) przedstawia jądro



Rys. 4. Jądrowy estymator gęstości rozkładu wyznaczony dla omawianej populacji wyników oznaczeń gęstości oleju turbinowego



Rys. 5. Histogram wyznaczony dla omawianej populacji wyników oznaczania gęstości oleju turbinowego

estymator gęstości (*kernel density*), będący modelem nieparametrycznym, który umożliwia oszacowanie gęstości praktycznie dowolnego rozkładu zmiennej losowej na podstawie wartości wyników otrzymanych podczas pomiarów. Jako jedna z metod opartych na statystyce nieparametrycznej, daje on lepsze odwzorowanie obserwowanego rozkładu zmiennej losowej niż podobny do niego histogram (rysunek 5) i może ułatwiać zaobserwowanie innych niż normalne rozkładów wartości pomiarów, zwłaszcza uzyskiwanych różnymi metodami pomiarowymi.

Jak wspomniano, międzynarodowe badania biegiłości laboratoriów są prowadzone przez holenderski instytut IIS [2] od ponad piętnastu lat, a pełne raporty od 2005 roku z tych badań zostały udostępnione na jego stronie internetowej. Badania biegiłości laboratoriów są przedsięwzięciem komercyjnym i z tego powodu określona problematyka analityczna pojawia się w nich okresowo, zależnie od liczby zainteresowanych uczestników takich badań.

Wybrane wyniki badań

Przeprowadzona analiza wyników historycznych oznaczeń różnych parametrów opisujących cechy jakościowe produktów naftowych wykazała, że często obserwuje się różnice

między deklarowaną w normach wartością odchylenia standardowego mierzonej cechy a realną wartością odchylenia obliczoną z uzyskanych danych doświadczalnych. Co więcej,

w wielu przypadkach wykres estymatora jądrowego rozproszenia gęstości rozkładu losowego wyników pomiarów wskazuje na inny niż gaussowski charakter ich rozproszenia.

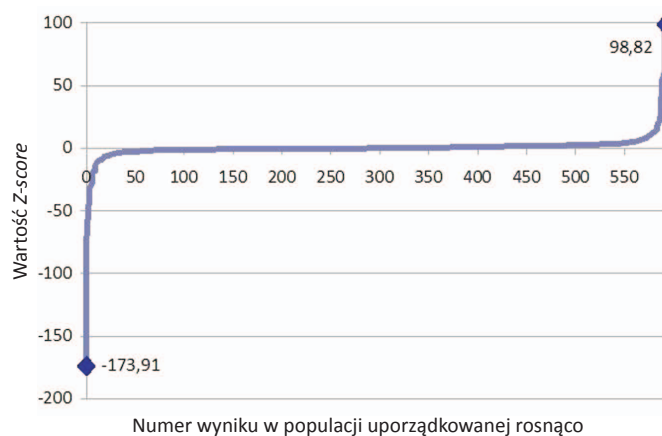
Wybrano zatem z zestawienia raportów przykładowe elementy, które niosą dodatkowe informacje dotyczące obserwowanych problemów analitycznych, oraz wykorzystano część raportów z wcześniejszych badań, w których autorzy tego artykułu uczestniczyli początkowo jeszcze w ramach Instytutu Technologii Nafty.

W 2013 roku przeprowadzono badania biegłości laboratoriów w zakresie oznaczania parametrów związanych z jakością świeżych olejów smarowych, w których uczestniczyły laboratoria INiG – PIB. Ogólnie można stwierdzić, że 70% przekazanych organizatorom wyników oznaczeń zakwalifikowano jako dobre, czyli leżące w obszarze $|Z| \leq 1$. Zaprezentowany w sprawozdaniu IIS [1] zbiór danych przeanalizowano zatem pod kątem informacji związanych z rozproszeniem danych w poszczególnych uwzględnianych populacjach wyników i podjęto próbę bardziej szczegółowej ich analizy. Ogółem oznaczano 25 parametrów jakościowych, w tym barwę produktu. Poszczególne oznaczenia wykonywało od 10 do 65 laboratoriów, przy czym największa liczba uczestników wzięła udział w oznaczeniu gęstości świeżego oleju smarowego. Autorzy raportu [1], komentując wyniki analizy statystycznej badań okrężnych, stwierdzili, że tylko populacje wyników uzyskane w ośmiu oznaczeniach wykazały odtwarzalność lepszą lub odpowiadającą deklarowanej w procedurach znormalizowanych, a zdecydowana większość mierzonych cech produktów, w tym tak ważnych jak gęstość, lepkość, zawartości siarki, azotu, wapnia, fosforu i cynku, wykazuje większe rozproszenie wyników, czego efektem są wyższe niż określone w normach wartości obliczonych odtwarzalności dla poszczególnych populacji pomiarów. Jako przyczyny obserwowanych odstępstw autorzy wymieniają nieadekwatność metod stosowanych zamiennie (przy oznaczeniach miareczkowych) i zastosowanie różnych typów wiskozymetrów (oznaczania lepkości), co ma swoje odzwierciedlenie w obliczeniach wskaźnika lepkości. Większe niż dopuszczalne w normie rozproszenie rezultatów oznaczenia gęstości jest prawdopodobnie spowodowane niestosowaniem korekcji wyniku związanej z lepkością próbki. W przypadku oznaczania zawartości azotu w olejach wskazano na stosowanie metod nieprzewidzianych do tego celu w analizie cieczy o wysokiej lepkości. Przy oznaczaniu siarki zwrócono uwagę na możliwość wykorzystania do kalibracji zestawów wzorców o nieodpowiedniej matrycy (różniących się np. stosunkiem C/H lub obecnością w produkcie pierwiastków przeszkadzających). Możliwych przyczyn większego niż deklarowane w normach rozproszenia wyników oznaczenia zawartości wapnia, fosforu i cynku, dla których wartości odtwarzalności są odpowiednio 1,4; 1,6 i 1,2 razy większe,

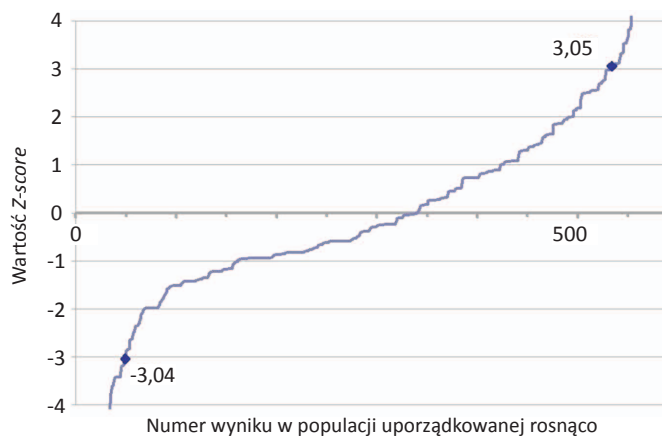
nie podano (w każdej populacji analizowanych wyników uczestniczyło ponad 40 laboratoriów).

Pewnym zaskoczeniem był fakt, że wśród metod badań o znacznym odsetku problematycznych wyników jest oznaczenie gęstości, jedno z najpowszechniej wykonywanych oznaczeń produktów naftowych. Podjęto zatem próbę zbadania przyczyn tego zjawiska, posługując się wynikami zarówno ostatnich badań międzylaboratoryjnych, jak i wcześniejszymi.

Próbki będące przedmiotem dziewięciu badań biegłości różniły się gęstością w zakresie od $0,865 \text{ kg/dm}^3$ do $0,965 \text{ kg/dm}^3$, przy stałej w tym przedziale wartości odtwarzalności $0,00050 \text{ kg/dm}^3$ (zgodnie z normą ASTM D 4052). Jako element porównywany wybrano zatem wyznaczoną we wszystkich badaniach dla każdego laboratorium wartość *Z-score*, wskazującą stopień odchylenia wartości zmierzonej od zaakceptowanej średniej, uzyskanej po odrzuceniu wartości odstających w każdej populacji. W utworzonym zestawieniu uwzględniono jednak również odchylenia wyników odstających, ponieważ rzutują one znacząco na obraz całej populacji wyników (rysunek 6).

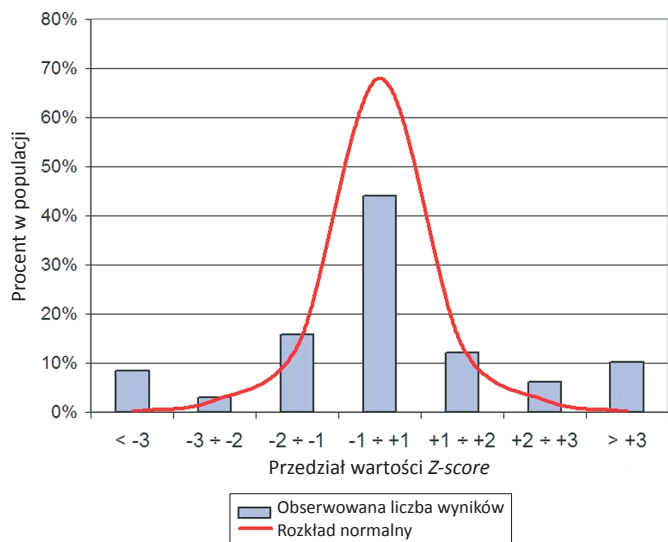


Rys. 6. Wartości obserwowanych w populacji wyników odchylen od wartości średnich wyrażonych jako krotność *Z-score* (oznaczenia gęstości produktów naftowych)



Rys. 7. Zestawienie odchyleń od wartości średnich wyrażonych jako krotność *Z-score* w obszarze $\pm 4\sigma$, obejmującym zakres oceny laboratoriów

Na kolejnym wykresie (rysunek 7) pokazano dystrybucję odchyleń od odpowiednich wartości średnich zebranej populacji wyników oznaczania gęstości, w obszarze wartości parametru *Z-score*, przyjmowanych w ocenie biegłości laboratoriów.



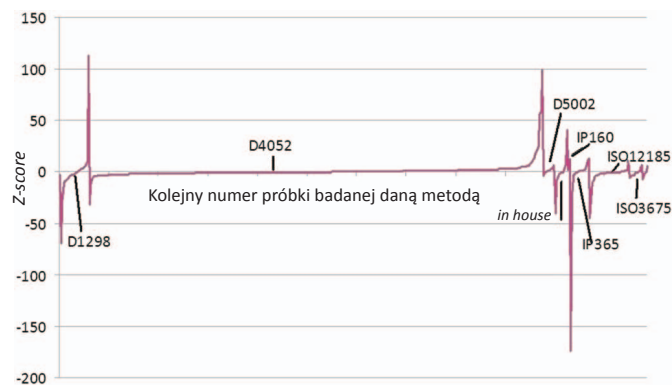
Rys. 8. Obserwowane rozproszenie wyników oznaczania gęstości produktów dla populacji wszystkich rezultatów uzyskanych w badaniach biegłości prowadzonych w ciągu ośmiu lat (od 2006 roku do 2013 roku)

Na rysunku 8 przedstawiono z kolei porównanie liczebności wyników uzyskanych podczas badań biegłości z wartościami przewidywanymi, przy założeniu o normalności ich rozkładu, wyraźnie potwierdzające zakłócenie normalnej dystrybucji wyników.

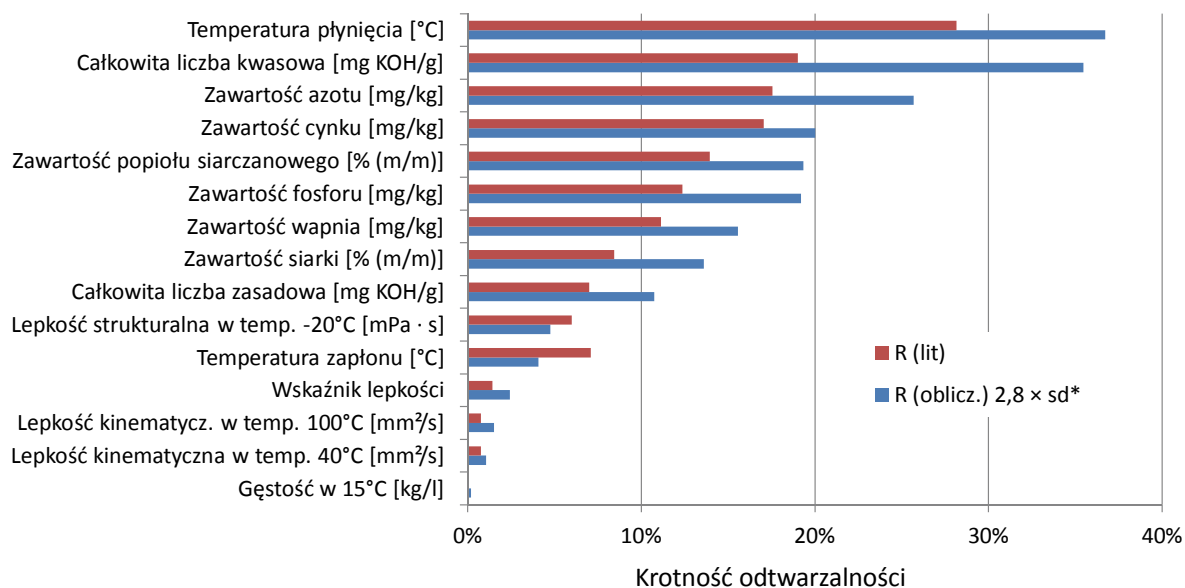
Przesyłane do organizatora badań wyniki otrzymywano z wykorzystaniem kilku różnych znormalizowanych procedur

analitycznych, zatem należy zadać pytanie, czy założenie o zamienności stosowanych metod jest zasadne. W tym celu na rysunku 9 zaprezentowano badaną populację wyników uporządkowanych również rosnąco, lecz w grupach odpowiadających stosowanym procedurom analitycznym. Ponieważ z populacji wyników nie usuwano wyników odstających, można tu zaobserwować wyraźne rozdzielanie grup wyników oznaczanych uzyskanych każdą ze stosowanych metod.

Podobnie jak w przypadku oznaczania gęstości produktu naftowego wyniki badań biegłości laboratoriów stanowią doskonały materiał weryfikacyjny dla innych znormalizowanych metod oznaczania. Jest to o tyle istotne, że dysponuje się kilkudziesięcioma, a niekiedy kilkuset wynikami uzyskanymi w różnych laboratoriach, niejednokrotnie z różnych krajów i kontynentów, co daje pełniejszy obraz precyzji stosowanej metody analitycznej, zmian związanych z rozwojem aparatury badawczej i zmianami matrycy badanych analitów.



Rys. 9. Rozproszenie zbioru populacji wyników oznaczania gęstości produktów uzyskiwanych różnymi metodami: D – normy ASTM D, IP – normy brytyjskie, ISO – normy międzynarodowe, *in house* – procedury własne



Rys. 10. Krotność odtwarzalności (*reproducibility ratio*) znormalizowanych metod oznaczania parametrów jakościowych próbki [według 1]

Niestety, wnioski płynące z takiej weryfikacji nie są specjalnie optymistyczne. Na rysunku 10 pokazano odniesienie wyznaczonych przez IIS [1] wartości odtwarzalności szeregu metod do wartości deklarowanych w normach. Oś odciętych (czerwona) umieszczono tak, aby dzieliła metody, dla których wyznaczono precyzję wyższą niż deklarowana (dwie), od metod o gorszej precyzji. Na osi rzędnych podano krotność odchylenia standardowego, obliczonego na podstawie zebranej populacji wyników badań biegłości. Im wyższa wartość tej krotności, tym większy przedział rozrzutu wyników uzyskiwanych w różnych laboratoriach.

Deklarowana w normie wartość odtwarzalności mierzonego parametru jest, zgodnie z normą [4], przyjmowana jako podstawa wyznaczania wartości tolerancji podczas przyjmowania towaru przez nabywcę, ze względu na konieczność zabezpieczenia się przed przyjęciem wadliwego produktu, a także przy ocenie zgodności towaru z wymaganiami, np. w monitoringu jakości paliw. Zaobserwowane zjawisko budzi pewien niepokój i wskazuje na konieczność przeprowadzenia szerszej analizy problemu, zarówno w obszarze zamienności znormalizowanych procedur analitycznych, jak i zachodzących na rynku zmian oferowanych produktów.

Podsumowanie

Wyniki badań międzylaboratoryjnych są cennym źródłem informacji o problemach pojawiających się przy stosowaniu współczesnych, znormalizowanych technik analitycznych, a jednocześnie pozwalają na oszacowanie stopnia zaufania do wyniku analizy. W zasadzie celem badań biegłości laboratoriów jest spowodowanie zwiększenia stopnia kontroli nad przebiegiem stosowanych procedur analitycznych i usunięcie zaobserwowanych usterek, niemniej jednak przedstawione wyniki skłaniają do postulowania ściślejszego wykorzystania rezultatów testów biegłości podczas weryfikacji stosowanych norm, wprowadzania nowej aparatury pomiarowej, a także produktów handlowych o zmo-

dyfikowanym składzie. Z pewnym zaskoczeniem można zanotować fakt, że w raportach dotyczących badań biegłości od niemal dziesięciu lat powtarza się to samo stwierdzenie, że: „Oznaczenie jest bardzo problematyczne. Obserwuje się wyniki odchylające się, a obliczana odtwarzalność, po odrzuceniu wyników statystycznie odbiegających, nie jest zgodna z deklaracjami normy, w przypadku gęstości ASTM D 4052”. Ponieważ, jak pokazano w niniejszym artykule, jest to szerszy problem, wydaje się konieczne przeprowadzenie jego gruntownej analizy i podjęcie odpowiednich działań – przede wszystkim przez organizacje normalizacyjne i nadzorujące jakość produktu.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 11, s. 802–809

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Problematyka korelacji pomiędzy standaryzowaną a rzeczywistą precyzją metod badań produktów naftowych w międzynarodowych badaniach porównawczych* – praca INiG na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 46/TA/13/01, nr archiwalny: DK/4100-46/13.

Literatura

- [1] Dijkstra L., Visser R. G., Sweere L.: *Results of Proficiency Test Unused Lubricating Oil. May 2013*. Report no.: iis13L01 unused; www.iisnl.com/pdf/iis13L01%20unused.pdf (dostęp: sierpień 2014).
- [2] Institute for Interlaboratory Studies; http://www.iisnl.com/home_en.html (dostęp: sierpień 2014).
- [3] Kwinta M.: *Ocena wyników badań typu Round Robin dla paliw silnikowych*. Nafta-Gaz 2012, nr 11, s. 850–858.
- [4] Norma PN-EN ISO 4259:2006 *Wyznaczenie i stosowanie precyzji metod badania*.
- [5] Raporty IIS; www.iisnl.com/frames/news_&_report_pagina.html#Tavel (dostęp: sierpień 2014).
- [6] Starink R. J., Visser R. G.: *iis Interlaboratory Studies: Protocol for the Organisation, Statistics and Evaluation*. 2010; www.iisnl.com/pdf/IIS98PRO_rev2010.pdf (dostęp: sierpień 2014).
- [7] Trzaska E., Rycaj I.: *Koordynacja i uczestnictwo w porównaniach międzylaboratoryjnych, w zakresie smarów plastycznych i asfaltów*. Nafta-Gaz 2011, nr 7, s. 496–501.



Prof. nzw. dr Michał KRASODOMSKI
Specjalista w zakresie chemii analitycznej ropy naftowej i produktów naftowych.



Mgr Marek KWINTA
Starszy specjalista badawczo-techniczny; zastępca Kierownika Zakładu Analiz Naftowych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: kwinta@inig.pl