ZASTOSOWANIE METOD STATYSTYCZNYCH DO OCENY BIEGŁOŚCI LABORATORIÓW ZA POMOCĄ BADAŃ MIĘDZYLABORATORYJNYCH

Teresa Topolnicka, Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla

Wprowadzenie

Od kilku lat obserwuje się znaczny wzrost znaczenia badań analitycznych w pracach badawczych, w pracach związanych z kontrolą procesów technologicznych, przy ocenie stanu środowiska naturalnego. Znaczenia nabiera wprowadzenie do praktyki laboratoryjnej systemu zapewnienia jakości QA/QC (*Quality Assurance/Quality Control*) [1]. Dla laboratoriów badawczych, badania międzylaboratoryjne (ML) są sposobem sprawdzenia własnej sprawności wykonywania określonych pomiarów i wiarygodności uzyskiwanych wyników. Własne wyniki porównuje się z niezależnymi wynikami uzyskiwanymi w innym laboratorium lub kilku innych laboratoriach. Badanie biegłości laboratorium PT (*laboratory proficiency testing*) obejmuje badania jakościowe, ilościowe, badania cząstkowe procesu pomiaru, np. pobierania próbek lub badanie jednego obiektu przekazywanego kolejno laboratoriom uczestniczącym w badaniach. Obecnie badania międzylaboratoryjne (ML) okazują się potrzebne nie tylko do sprawdzenia biegłości laboratorium w ramach dobrej praktyki laboratoryjnej i dla własnej satysfakcji, ale stały się wymaganiem systemu zapewnienia jakości jako sposobu zewnętrznej kontroli jakości. Udział w badaniach międzylaboratoryjnych jest wymagany przez jednostki akredytujące laboratoria, stanowi udokumentowaną i obiektywną ocenę laboratorium [2].

Badania międzylaboratoryjne typu PT (badanie biegłości), zagadnienia ogólne – zasada badań, sposób organizacji, wymagania dotyczące organizatora

Podstawę formalną organizowania, prowadzenia programów badań biegłości (PT) i opracowywania wyników tych badań w przypadku chemicznych laboratoriów analitycznych stanowi zharmonizowany protokół, opracowany przez ISO/IUPAC/AOAC. Ogólna zasada tych badań jest prosta: organizator przygotowuje i dostarcza uczestnikom zwalidowany materiał do badań oraz opracowuje wyniki badań, przestrzegając poufności (poprzez nadanie numerów kodowych uczestnikom), a każdy uczestnik przekazuje wyniki badań

Copyright © StatSoft Polska, 2007

w ustalonym terminie do opracowania przez organizatora. Następnie organizator sporządza raport i rozsyła uczestnikom [3]. Od organizatora wymaga się, aby miał wdrożony system jakości, najlepiej potwierdzony odpowiednim certyfikatem akredytacji w dziedzinie, której dotyczą badania. Organizator musi mieć opracowany program i harmonogram badania biegłości, procedury dotyczące wszystkich etapów badania, zarówno robocze, jak i obliczeniowe, a także procedury i instrukcje dla uczestników oraz formularze przekazywania wyników badań przez uczestników. Organizator badań ML przygotowuje materiał do badań, ocenia jego jednorodność i stabilność oraz zapewnia anonimowość uczestników i poufność wyników badań oraz procedury postępowania z reklamacjami. Ma określony jednostkowy koszt uczestnictwa. Zgodnie z harmonogramem zbiera wyniki badań od uczestników i opracowuje je, przeprowadza analizę statystyczną i wyznacza parametry oceny laboratoriów uczestniczących. Opracowuje sprawozdanie i rozsyła je uczestnikom [4, 5].

Badania Międzylaboratoryjne typu (PT) dotyczące oceny właściwości energetycznych paliw stałych, organizowane w ramach Ogólnokrajowej Sieci Laboratoriów Nadzorowanych „LABIOMEN" przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu

Paliwa pierwotne, do których należy węgiel kamienny i brunatny, należą do drogich i wyczerpywanych źródeł energii. Ich spalanie przyczynia się do emisji gazów cieplarnianych, a troska o środowisko naturalne wymusza stosowanie nowych mechanizmów rynkowych, takich jak handel uprawnieniami do emisjami gazów cieplarnianych (w tym CO_2), których głównym celem jest promowanie nowych, czystych technologii. Paliwa alternatywne, w tym biomasa, należą do paliw odnawialnych, a współspalanie z paliwami konwencjonalnymi oferują możliwość zmniejszenia emisji CO_2 [6, 7].

Do najważniejszych kryteriów oceny właściwości energetycznych paliw stałych, takich jak: węgiel kamienny, węgiel brunatny oraz biomasa, należą wartość opałowa, zawartość wilgoci, zawartość siarki, zawartość popiołu oraz dodatkowo zawartość części lotnych. Porównując właściwości energetyczne węgla kamiennego i biomasy, należy zauważyć, że skład pierwiastkowy jest ten sam, natomiast różnice są w składzie ilościowym. Zaletą biomasy jest zerowy bilans emisji dwutlenku węgla, zawiera mniej siarki, azotu, chloru i popiołu. Jej współspalanie z węglem w energetyce staje się coraz powszechniejsze, jednakże w chwili obecnej jest z niej wytwarzane tylko kilka procent energii. W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla, w Laboratorium Karbochemii prace dotyczące oceny właściwości energetycznych biomasy trwają od 2001 roku, do chwili obecnej opracowano 15 procedur badawczych, a 13 zostało ujętych w zakresie akredytacji, potwierdzonym przez certyfikat akredytacji Nr AB 081 nadany przez Polskie Centrum Akredytacji. W roku 2004 postanowiono, że opracowane w IChPW procedury dotyczące badania biomasy zostaną udostępnione laboratoriom przedsiębiorstw energetycznych, stosującym technologie współspalania biomasy, skupionym w Ogólnopolskiej Sieci Laboratoriów Nadzorowanych „LABIOMEN", zorganizowanej przez Centrum Badań Akredytowanych IChPW. Obecnie w Sieci jest 29 laboratoriów [8]. Celem działalności Sieci jest utrzymanie wysokiej

 Copyright © StatSoft Polska, 2007

biegłości uczestniczących w niej laboratoriów w zakresie oznaczania właściwości fizykochemicznych paliw stałych, w tym paliw odnawialnych (biomasy) oraz wdrażanie do praktyki laboratoryjnej wśród uczestników Sieci nowo opracowanych norm krajowych i europejskich z zakresu badania właściwości energetycznych paliw stałych. Zakres działalności Sieci obejmuje oprócz opracowywania, wdrażania procedur badawczych również ocenę biegłości zrzeszonych laboratoriów poprzez organizowanie systematycznych badań międzylaboratoryjnych typu PT. Do chwili obecnej zorganizowano pięć edycji badań międzylaboratoryjnych, w ramach których oceniano podstawowe właściwości energetyczne węgla kamiennego, brunatnego i biomasy, takie jak: zawartość wilgoci, zawartość popiołu, zawartość siarki, zawartość węgla pierwiastkowego oraz ciepło spalania. Jako parametr oceny uczestniczących laboratoriów obliczano ocenę z-score, zwaną też resztą standaryzowaną.

Zgodnie z wytycznymi przewodnika ISO/IEC GUIDE 43-1:1997(E) [9] wskaźnik jest definiowany jako:

$$z = \frac{y_{ij} - m}{s_R},$$

gdzie:

y_{ij} – wartość średnia dla danego parametru uzyskana przez uczestnika,

m – średnia ogólna,

s_R – odchylenie standardowe odtwarzalności dla danego parametru.

Wartości graniczne poziomów wskaźnika są następujące:

$|z| \leq 2$ = poziom zadowalający

$2 < |z| < 3$ = poziom wątpliwy

$|z| \geq 3$ = poziom niezadowalający

Do każdej serii badań międzylaboratoryjnych w Laboratorium Karbochemii IChPW przygotowywano materiał do badań dla uczestników. W przykładowo omawianej serii badań dotyczącej badania próbki biomasy roślinnej wykonano to w następujący sposób: z próbki laboratoryjnej biomasy o masie ok. 4 kg wydzielono próbkę kontrolną o masie 1kg. Pozostałą część próbki, po doprowadzeniu do stanu powietrzno-suchego, zmielono do ziarna <0,2mm, zgodnie z procedurą Q/ZK/P/15/04/A:2002. „Biomasa do celów energetycznych. Pobieranie i przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych". Z tak przygotowanej próbki wydzielono porcje po ok. 45g, które umieszczono w pojemnikach. Z 16 losowo wybranych pojemników pobrano próbkę po ok. 5g dla oceny niejednorodności obiektów badań. Pojemniki z próbkami zakodowano i przesłano uczestnikom badań.

Oszacowanie niejednorodności przygotowanych do badań próbek biomasy przeprowadzono na podstawie dwuetapowej analizy statystycznej wyników oznaczania zawartości popiołu w 16 porcjach (próbkach jednostkowych) pobranych losowo z próbek przygotowanych do badań. Analiza statystyczna obejmuje sprawdzenie, czy w zbiorze danych występują

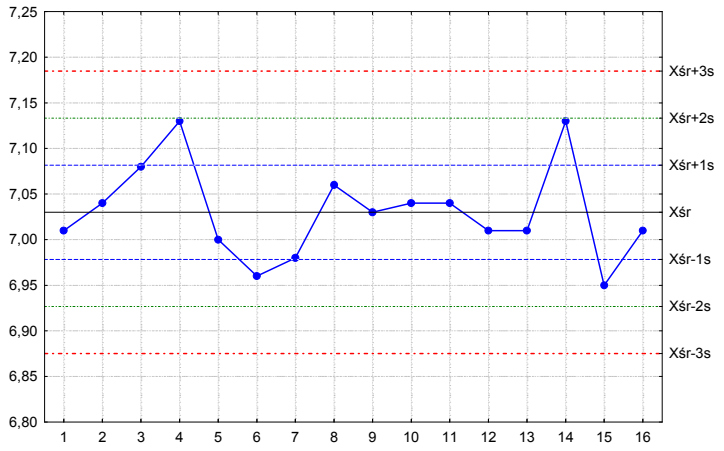
wartości odstające, obliczenie statystyk opisowych, wyznaczenie karty kontrolnej Shewharta oraz wyznaczenie testów konfiguracji dla karty kontrolnej. W pierwszym etapie, w celu wyeliminowania błędów grubych, dla uzyskanej serii wyników oznaczania zawartości popiołu biomasy wykonano test Dixona. Wyznaczone wartości statystyki Q_{min} i Q_{max} porównano z wartością krytyczną testu Dixona dla p=0,95. Ponieważ wartości statystyki są mniejsze od wartości krytycznej, uznano, że uzyskane wyniki nie są obarczone błędem grubym. W tablicy 1 zestawiono podsumowanie statystyczne oceny niejednorodności próbek.

Tablica 1. Statystyczna ocena niejednorodności próbek.

Oceniana wielkość	**Dane liczbowe**
Liczba pomiarów N	16
x_i	7,01; 7,04; 7,08; 7,13; 7; 6,96; 6,98; 7,06; 7,03; 7,04; 7,04; 7,01; 7,01; 7,13; 6,95; 7,01;
Wartość średnia $\bar{x} = \sum_i x_i / N$	7,03
Odchylenie standardowe $s = \frac{\sum_i (\bar{x} - x_i)^2}{N-1}$	0,0516
Współczynnik zmienności $v_1 = \frac{s}{\bar{x}}$	0,0073
Współczynnik zmienności [%] $v_1 = \frac{s}{\bar{x}} 100\%$	0,7346%
Odchylenie. standardowe średniej $s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{N}} = u_A$ Niepewność standardowa typu A	0,0125
Wartość statystyki t-Studenta $t_{(0,05;N-1)}$	2,1314
Powtarzalność $r_1 = t_{(0,05;N-1)} s_{\bar{x}}$	0,0267
Przedział ufności średniej $\Delta x = \bar{x} \pm t_{(0,05;N-1)} s_{\bar{x}}$	7,03 ± 0,0267
Δx[%]	7,03 ± 0,3797
Wynik pomiaru z niepewnością $\bar{x} \pm u$	7,03 ± 0,0125

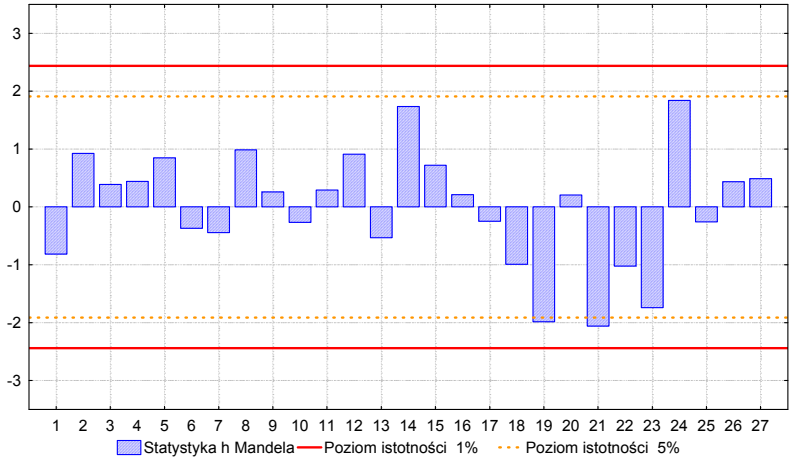
W drugim etapie, oceny niejednorodności, zastosowano graficzną metodę statystyczną w postaci karty kontrolnej Shewharta dla pojedynczych wartości [10]. Karta kontrolna jest analizą, która pozwala oszacować stabilność badanego parametru. Przyjmuje się, że nie ma podstaw do odrzucenia założenia o stabilności, jeżeli wszystkie punkty na karcie znajdują się wewnątrz granic kontrolnych oraz nie wystąpił żaden ze sprawdzanych testów konfiguracji.

 Copyright © StatSoft Polska, 2007

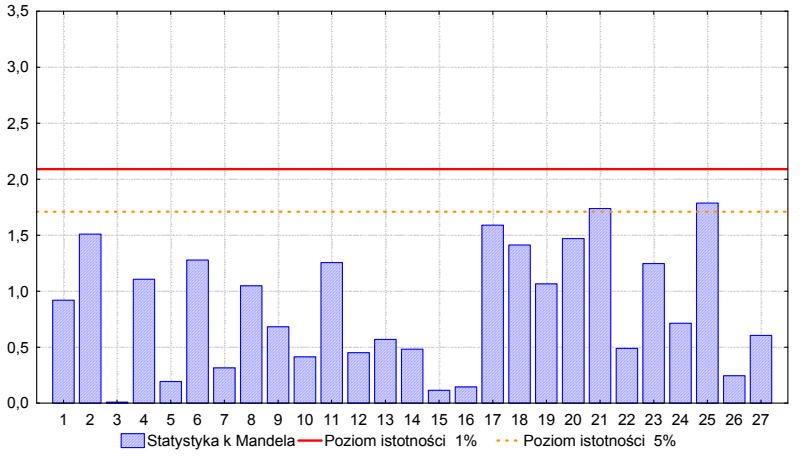


Analizę karty kontrolnej Shewharta przeprowadzono za pomocą testów konfiguracji (badania nietypowych trendów). W tym celu kartę podzielono na 6 stref, z których każda ma szerokość 1**s**, gdzie **s** jest odchyleniem standardowym oszacowanym z pobranych do testu próbek. Wyniki testu: nie stwierdzono obecności wyników leżących poza granicami 3s, nie stwierdzono obecności 8 kolejnych wyników leżących po tej samej stronie linii centralnej, nie stwierdzono obecności 2 z 3 wyników leżących w obszarze od 2s do 3s oraz nie stwierdzono 4 z 5 wyników leżących w obszarze od 1s do 2s. Na tej podstawie stwierdzono, że przygotowany do badań materiał jest jednorodny i nie wpłynie na jakość wyników uzyskiwanych przez poszczególnych uczestników.

Ocenę statystyczną wyników badań przesłanych do organizatora przeprowadzono w oparciu o normę PN-ISO 5725 „Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów". Po tabelarycznym zestawieniu danych źródłowych, dokonano oceny wyników badań pod kątem ujawnienia wartości odstających. W przypadku badań próbki biomasy siedem laboratoriów przesłało wyniki obarczone oczywistymi błędami, algorytm postępowania opisany w powyższej normie dopuszcza poinformowanie uczestników o tym fakcie i dopuszcza decyzję o weryfikacji przez nich błędnych wyników badań lub ich odrzucenie z procedury oznaczania wartości przypisanej parametru. Zastosowano dwie metody testowania zgodności wyników: graficzną i obliczeniową. Metoda graficzna wyrażona jest przez dwie miary, zwane statystykami Mandela h i k. Wskaźnik Mandela h testuje zgodność międzylaboratoryjną wyników, natomiast wskaźnik Mandela k przedstawia zgodność wewnątrzlaboratoryjną. Uzyskane wyniki testowania zgodności dla próbki biomasy, dla parametru ciepło spalania przedstawiono w postaci wykresów 1 i 2.



Wykres 1. Statystyka h Mandela – Ciepło spalania, Q_s^d, [J/g].



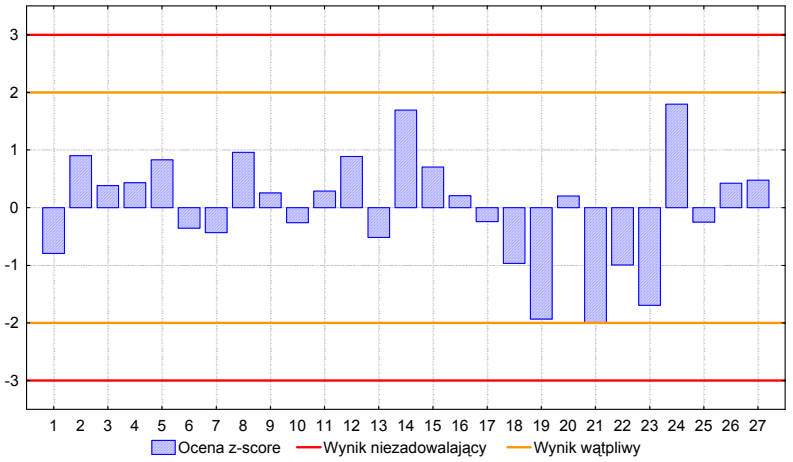
Wykres 2. Statystyka k Mandela – Ciepło spalania, Q_s^d, [J/g].

Statystyka Mandela h zgodności międzylaboratoryjnej dla wyników badań próbki biomasy dla oznaczenia ciepła spalania, Q_s^d, [J/g] ujawnia, że wyniki wątpliwe uzyskały laboratoria o kodzie 19 i o kodzie 21. Statystyka Mandela k zgodności wewnątrzlaboratoryjnej stwierdza, że wyniki wątpliwe uzyskały laboratoria o kodzie 21 i 25 dla oznaczenia ciepła spalania, Q_s^d, [J/g]. W obu statystykach nie stwierdzono wartości odstających. Graficzna metoda oceny wyników badań nie upoważnia do wykluczania wyników badania z dalszej ich oceny metodą obliczeniową. Zastosowano dwa testy obliczeniowe: test Cochrana, w którym ocenie statystycznej podlegają maksymalne wartości odchylenia standardowego powtarzalności oraz test Grubbsa, gdy ocenie statystycznej podlegają wartości średniej arytmetycznej wyników uzyskanych przez uczestników badań. W obu testach sprawdzeniu poddano wartość najmniejszą oraz wartość największą. Test Cochrana ujawnił, że w badaniu próbki

 Copyright © StatSoft Polska, 2007

biomasy dla parametru ciepło spalania nie stwierdzono wartości wyników niepewnych i odstających. Na podstawie testu Grubbsa w badaniach omawianej próbki biomasy nie stwierdzono wartości odstających i wartości niepewnych. Do obliczenia wartości przypisanej parametru ciepło spalania wzięto wszystkie wyniki przesłane przez uczestników.

Ocenę osiągnięć laboratoriów biorących udział tej edycji badań międzylaboratoryjnych podano w postaci parametru z-score, wyniki przedstawiono na wykresie 3.



Wykres 3. Wynik z-score dla próbki biomasa – parametr ciepło spalania, Q_s^d, [J/g].

Analiza wartości wskaźników „z-score", uzyskanych w badaniu próbki biomasy dla parametru ciepło spalania, przez uczestników Międzylaboratoryjnych Badań Porównawczych przeprowadzonych w ramach Sieci „LABIOMEN" wskazuje, że wszystkie laboratoria posiadają wartość **I**z**I** ≤ 3. Jedno laboratorium o kodzie 21 osiągnęło parametr z-score 2,01, pozostałe laboratoria uzyskały wartość parametru oceny IzI<2, co oznacza, że laboratoria osiągnęły poziom zadowalający, prezentują wysoki, wyrównany poziom biegłości technicznej w realizowanym zakresie badań.

W celu weryfikacji założenia o normalności wartości średnich uzyskanych danych, przeprowadzono test *Shapiro-Wilka*. Wynikiem testu jest wartość prawdopodobieństwa testowego *p*. Zgodnie z ogólnie przyjętą zasadą w statystyce wartością graniczną dla prawdopodobieństwa testowego jest wartość *0,05* (czyli *5%*). Dla próbki biomasy, parametru ciepło spalania Q_s^d, [J/g], wartość prawdopodobieństwa testowego wynosi 0,43915. Badany parametr ma zatem rozkład normalny, otrzymana wartość *p* jest większa od wartości granicznej.

Powyższy materiał wskazuje na przydatność przeprowadzenia badań międzylaboratoryjnych typu PT do oceny biegłości laboratoriów w zakresie wyznaczania właściwości energetycznych paliw odnawialnych – biomasy roślinnej.

Bibliografia

1. Z. Dobkowski; Problemy badań międzylaboratoryjnych w świetle zaleceń międzynarodowych; Materiały konferencyjne POLLAB,1999, 51–65.
2. T. Wontorski; Badania biegłości – warunki wykorzystania przez jednostkę akredytującą Materiały konferencyjne POLLAB,1999, 73–84.
3. Przewodnik ILAC-G13:2000; Wytyczne dotyczące wymagań odnośnie kompetencji organizatorów badania biegłości.
4. ISO 13528 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
5. PN-ISO 5725 -1-6 Dokładność (poprawność i precyzja) metod pomiarowych i wyników pomiarów.
6. R. Weber; Charakterystyka paliw alternatywnych dla współspalania w pyłowych kotłach energetycznych; Współspalanie biomasy i paliw alternatywnych w energetyce; Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Politechnika Śląska, Zabrze, 2007; 325–332.
7. R. Szymanowicz. M. Marcisz; Aspekty energetyczne i ekologiczne spalania i współspalania biomasy w energetyce; Współspalanie biomasy i paliw alternatywnych w energetyce; Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Politechnika Śląska, Zabrze, 2007; 161–181.
8. G. Winnicka, A. Tramer; Procedury badawcze i analityka biomasy i paliw alternatywnych. Organizacja sieci laboratoriów nadzorowanych „LABIOMEN" Współspalanie biomasy i paliw alternatywnych w energetyce; Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Politechnika Śląska, Zabrze, 2007; 343–353.
9. ISO/IEC Guide 43-2 1997; Proficiency testing by interlaboratory comparisons. Part 2; Selection and use of proficiency testing schemes by laboratory accreditation bodies.
10. PN-ISO 8258+AC1 Karty Kontrolne Shewharta.

 Copyright © StatSoft Polska, 2007