

Marek Dobecki, Ryszard Kamecki

KONTROLA JAKOŚCI ANALIZ CHEMICZNYCH
WYKONYWANYCH W LABORATORIACH HIGIENY PRACY

Cz. 1. Ocena błędów laboratoryjnych

Z Zakładu Zagrożeń Chemicznych Instytutu Medycyny Pracy w Łodzi
Dyrektor: prof. dr hab. med. J. Indulski

Autorzy na podstawie literatury i badań własnych przedstawili zasady prowadzenia kontroli wewnątrzlaboratoryjnej i zewnątrzlaboratoryjnej w toksykologicznej analizie powietrza. Omówiono problemy związane z organizacją badań kontrolnych, selekcją i przygotowaniem materiału kontrolnego, doбором metod analitycznych i metod statystycznych oceny błędu laboratoryjnego.

1. WPROWADZENIE

W ochronie zdrowia pracowników przemysłu duże znaczenie przypisuje się toksykologicznej analizie powietrza otaczającego stanowiska robocze. Wyniki oznaczeń substancji toksycznych w atmosferze produkcyjnej pozwalają przewidywać zdrowotne skutki narażenia, a w niektórych przypadkach - w połączeniu z oceną stanu zdrowia pracowników - mogą stanowić podstawę zmiany wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) danej substancji toksycznej. W następstwie decyzji sanitarnych służby techniczne zakładów podejmują działania na rzecz ograniczenia emitowanych zagrożeń. W krańcowych przypadkach może dojść do wyeliminowania szkodliwej dla zdrowia technologii lub nawet zamknięcia całego zakładu.

W Polsce placówkami powołanymi do systematycznego badania stężeń substancji toksycznych w powietrzu zakładów pracy są laboratoria toksykologiczne stacji san.-epid. oraz laboratoria zakładowe. Ocenia się, że w kraju działa blisko 800 laboratoriów, w których wykonywane są toksykologiczne analizy powietrza. Wyniki tych analiz ze względu na skutki prawne, a także znaczenie epidemiologiczne i naukowe, muszą być wiarygodne i porównywalne.

W ostatnich latach opracowano wiele dokumentów międzynarodowych zawierających wytyczne i zalecenia w zakresie stosowania i przestrzegania zasad tzw. dobrej praktyki laboratoryjnej w placówkach analitycznych. Między innymi dokument WHO, który zawiera wskazówki metodyczne planowania, realizowania, monitorowania i dokumentowania badań laboratoryjnych w zakresie higieny pracy [1]. Norma międzynarodowa opublikowana przez ISO podaje opis procedury laboratoryjnej do przeprowadzenia jakościowej oceny nowo opracowanych metod analitycznych [2]. Prawidłowe wykonanie pomiarów stężeń substancji toksycznych w środowisku pracy powinno uwzględniać następujące elementy:

- rozpoznanie środowiska pracy (rodzaj technologii, lokalizacja źródła emisji, rodzaj zagrożeń),
- dobór właściwego miejsca i czasu pobierania próbek powietrza,
- wykonanie analizy laboratoryjnej.

Każdy z wymienionych elementów stwarza możliwość popełnienia błędów. W pierwszym i drugim przypadku błędy te określane mianem "błędów pozalaboratoryjnych" są trudne do wykrycia, monitorowania i oszacowania. Można je wyeliminować stosując właściwą strategię pomiarową oraz sprawny technicznie i wykalibrowany sprzęt do pobierania próbek powietrza. W Polsce w tym zakresie obowiązują już pewne akty prawne [3, 4], dostępne jest również piśmiennictwo krajowe [5, 6] i zagraniczne [7, 8].

Błędy popełniane przy wykonywaniu analizy chemicznej, tzw. błędy laboratoryjne są możliwe do wykrycia i oznaczenia. Ocena tych błędów - zgodnie z ogólnie przyjętym podziałem - powinna być rozpatrywana jako ocena wewnątrzlaboratoryjna i zewnątrzlaboratoryjna. Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie i omówienie podstawowych zagadnień związanych z systemem monitorowania i oceny błędów laboratoryjnych popełnianych przy wykonywaniu analiz chemicznych w laboratoriach higieny pracy.

2. CHARAKTERYSTYKA BŁĘDÓW W ANALIZIE CHEMICZNEJ [9, 10]

Całokształt postępowania analitycznego, związanego ze stosowaniem danej metody pomiaru prowadzi do oznaczenia pewnej wielkości. Okazuje się, że powtarzane pomiary na identycznym materiale analitycznym nie prowadzą na ogół do identycznych wyników. Można przyjąć, że uzyskana w ten sposób wielkość pomiaru (X) składa się z kilku czynników, opisanych równaniem:

$$X = \mu + B + P,$$

w którym: μ - wartość prawdziwa mierzonej wielkości,

B - błąd systematyczny pomiaru,

P - błąd przypadkowy pomiaru.

Zatem otrzymany wynik oznaczania pewnej wielkości jest jedynie przybliżeniem wartości prawdziwej. Związane jest to z nieuniknionymi błędami popełnionymi podczas analizy. Składają się na to błędy, które powodują stałe odchylenie w jednym kierunku (dodatnie lub ujemne) od wartości prawdziwej - nazwane błędami systematycznymi oraz takie, które powodują odchylenie dodatnie i ujemne (liczbowo sobie równe) wartości pomiarowych od wartości prawdziwej w sposób losowy, zwane błędami przypadkowymi.

Błędy systematyczne nie podlegają prawom statystyki i wiążą się z pojęciem dokładności. Są zmienną losową o nieznanej funkcji rozkładu i nieznanymi jej parametrami. Błędy systematyczne mogą być stałe (niezależne od stężenia) i proporcjonalne (zależne od stężenia mierzonej wielkości). Szczególnym przypadkiem błędów systematycznych są błędy grube, powodujące znaczne odchylenie wyników oznaczeń od wartości prawdziwej.



Błędy przypadkowe, utożsamiane z błędami precyzji, są zmienną losową o wartości oczekiwanej $\mu = 0$. Stanowią one cechę charakterystyczną danej metody analitycznej.

Zróżnicowaniem błędów mogą być czynniki subiektywne zależne od samego eksperymentatora oraz obiektywne uwarunkowania przyczynami zewnętrznymi, takimi jak: zmienność środowiska (wahania temperatury, wilgotność, ciśnienie, pH), obecność substancji przeszkadzających, a także niedoskonałość i niska jakość przyrządów pomiarowych, odczynników itp. W zasadzie trudno jest rozgraniczyć, które czynniki powodują określony rodzaj błędów, przyczyny ich powstawania mogą być takie same. Zatem podział na różnego rodzaju błędy nie wynika ze źródeł powstawania tych błędów, ale z kierunkowości odchylenia od wartości oczekiwanej (najczęściej średniej arytmetycznej) jako miary wielkości przeciętnej, najbardziej zbliżonej do prawdziwej.

3. TERMINOLOGIA I DEFINICJE [1, 11, 13]

1. Zmienność analityczna - obejmuje zmienność przypadkową, będącą następstwem niskiej precyzji oraz niewłaściwą dokładność spowodowaną występowaniem błędów systematycznych (stałych lub proporcjonalnych).

2. Precyzja metody analitycznej - wielkość charakteryzująca rozrzut wyników uzyskiwanych przy wielokrotnym oznaczaniu danego składnika w określonych warunkach. Precyzja wyraża się powtarzalnością i odtwarzalnością.

3. Powtarzalność - precyzja metody w przypadku jednego wykonawcy pomiarów, pracującego w danym laboratorium, otrzymującego kolejne wyniki podczas badania w krótkich odstępach czasu identycznego materiału tą samą metodą i za pomocą tej samej aparatury.

4. Odtwarzalność - precyzja metody, będąca miarą zgodności wyników osiąganych w przypadku różnych wykonawców pracujących w różnych laboratoriach lub w tym samym laboratorium w różnych okresach, przy czym każdy z nich otrzymuje indywidualne wyniki podczas badania identycznego materiału tą samą metodą.

5. Dokładność - stopień zgodności między wynikiem pomiaru (oznaczania) lub średnią z serii a wartością prawdziwą mierzonej wielkości.

6. Materiał kontrolny - przeznaczony jest do kontroli precyzji i wykrywania ewentualnych zmian w dokładności wykonywania analiz chemicznych. Pojęcie materiału kontrolnego obejmuje próbki, w których nośnikiem oznaczanej substancji jest materiał identyczny z tym, który służy do pobrania próbki powietrza w warunkach terenowych. Nie ma bezwzględnego wymogu, aby w próbkach materiału kontrolnego znane było dokładne stężenie oznaczanej (testowanej) substancji.

7. Substancja testowana - to substancja chemiczna lub mieszanina, która jest przedmiotem badania kontrolnego.

8. Próbka ślepa (zerowa) - to próbka poddana analizie w identycznych warunkach jak próbka badana materiału kontrolnego, ale bez dodania substancji testowanej.

9. Nośnik - to odpowiednio dobrany czynnik, który służy do mieszania, pochłaniania, rozpuszczania lub rozcieńczania substancji testowanej.

10. Próbka kontrolna - to określona ilość materiału kontrolnego o danym stężeniu substancji testowanej, przeznaczona do badań.

11. Badania międzylaboratoryjne - polegają na wykonaniu w szeregu laboratoriów wg opracowanego z góry programu - oznaczeń tej samej wielkości w danej próbce materiału kontrolnego. Badania te w zależności od potrzeb i sposobu zaplanowania służą następującym celom:

- oszacowaniu - na podstawie danych pomiarowych - wartości najbardziej zbliżonej do wartości prawdziwej wielkości mierzonej, np. w przypadku badania wzorców,
- sprawdzeniu czy przepis postępowania analitycznego jest poprawny i wyczerpujący oraz opracowaniu charakterystyki metody, np. odtwarzalności,
- przeprowadzeniu zewnątrzlaboratoryjnej oceny stopnia zgodności wyników analizy tego samego materiału kontrolnego w różnych laboratoriach.

12. Wartość prawdziwa - pojęcie, które nie może być zdefiniowane. Jest to wartość szacowana z większym lub mniejszym przybliżeniem w zależności od zastosowanej metody (techniki) pomiaru. W praktyce codziennej wartość prawdziwą mierzonej wielkości ustala się na zasadzie umownej. Stosuje się powszechnie akceptowane dwa sposoby oznaczania wartości prawdziwej:

- jako średniej z wartości reprezentujących wyniki analiz tej samej próbki w laboratoriach referencyjnych. Terminem tym określa się laboratoria wyróżniające się dobrą praktyką laboratoryjną, których jakość pracy jest znana organizatorom badań kontrolnych;
- jako średniej z wartości uzyskanych przy pomiarze stężenia tej samej próbki przez wszystkie uczestniczące w badaniach laboratoria. Ten sposób określania wartości prawdziwej stosuje się w przypadku, gdy na danym obszarze nie dokonano wyróżnienia laboratoriów referencyjnych.

W obydwu metodach wyniki oznaczeń należy poddać korekcie w celu odrzucenia wartości, które nie mogą być uznane za poprawne. Wartości średnie (arytmetyczne, geometryczne) z wyników, które pozostały określa się mianem wartości należnych.

4. METODY ANALITYCZNE

Dla większości substancji chemicznych, objętych polską listą NDS, obowiązują metody analityczne przedstawione w polskich normach (w klasie "Ochrona czystości powietrza"). Metody te oparte są na różnych technikach analitycznych: spektrofotometrii w świetle widzialnym i nadfiolecie, elektrochemii, absorpcjometrii atomowej, chromatografii gazowej. W znacznej części metody normowane w Polsce dorównują jakością standardom obowiązującym w krajach wysoko rozwiniętych. Dotyczy to zwłaszcza metod, w których stosowane są nowoczesne techniki analityczne. Pewnym uchybieniem procedury opracowywania polskich norm jest brak obowiązku wykonania badań międzylaboratoryjnych każdej nowo wprowadzanej metody analitycznej celem określenia wielkości błędu (odtworzalności).

Autorzy metod stosowanych w toksykologicznej analizie powietrza kierują się na ogół zasadą - przyjętą na Międzynarodowym Sympozjum w Pradze (1958 r.), że błąd metody nie powinien przekraczać $\pm 20\%$ [14]. Błąd ten obejmuje procedurę analityczną i pobieranie próbek powietrza. Przyjęcie stosunkowo wysokiego dopuszczalnego błędu w analizie chemicznych zanieczyszczeń powietrza wiąże się niewątpliwie ze



stwierdzonym faktem dużej zmienności stężeń par i gazów w atmosferze produkcyjnej [3, 15, 16]. Błąd metody analitycznej może okazać się niewiele znaczący wobec kilkusetprocentowego błędu szacowania średniej rzeczywistej stężeń substancji toksycznych w powietrzu. Zjawisko to oczywiście nie zwalnia higienistów przemysłowych i analityków z obowiązku poszukiwania, rozwijania i stosowania precyzyjnych i dokładnych metod analitycznych. Korzystanie z nowoczesnych technik analitycznych i metod pobierania próbek powietrza (dozymetria indywidualna – pasywna i dynamiczna) z całą pewnością przyczynia się do lepszego rozeznania zagrożenia czynnikami toksycznymi w środowisku pracy.

W przypadku braku oficjalnej metody oznaczania w powietrzu danej substancji toksycznej lub – częściej różnych mieszanin kilku substancji – wskazania właściwej metody analitycznej dokonuje inspektor sanitarny po zasięgnięciu opinii Instytutu Medycyny Pracy w Łodzi.

W badaniach laboratoryjnych, mających na celu ocenę jakości pracy wykonawców, analizy próbek kontrolnych powinny być wykonywane przy użyciu metod ogólnie dostępnych – najlepiej znormowanych. Jeśli z różnych względów proponowane są inne metody analityczne, to uczestnicy badań powinni otrzymać przepisy analityczne odpowiednio wcześniej tak, aby mogły być one sprawdzone w warunkach laboratoryjnych, a wszelkie wątpliwości – wyjaśnione.

5. KONTROLA JAKOŚCI ANALIZ CHEMICZNYCH

5.1. Wybór materiału kontrolnego

Laboratoria analityczne, w których wykonywane są toksykologiczne analizy powietrza przygotowane są z reguły do oznaczania substancji toksycznych, występujących w zakładach pracy będących pod nadzorem tych laboratoriów. W zależności od rodzaju produkcji, właściwości fizykochemicznych danej substancji może ona pojawiać się w środowisku pracy w postaci gazu, pary lub pyłu. Stan skupienia substancji chemicznej decyduje o wyborze metody jej wydzielenia ze środowiska; gazy i pary pochłaniane są w sorbentach ciekłych lub stałych, pyły – na sączkach. Sposób odzyskiwania badanych substancji z użytego pochłaniacza jest bardzo ważnym elementem procedury analitycznej i źródłem ewentualnych błędów. Najmniejszy błąd towarzyszy oznaczaniu substancji w roztworach pochłaniających, bowiem jest on zwykle związany z dzieleniem, przenoszeniem i rozcieńczeniem próbki. W przypadku pochłaniaczy stałych i sączków błędy analityczne mogą być większe – wiążą się one z procesami ekstrakcji lub mineralizacji.

W zewnętrznej kontroli jakości pracy laboratoriów wskazane jest dostarczenie do analizy takiego materiału kontrolnego, który oznaczany jest na codzień w danym laboratorium. Nie zawsze jest to jednak możliwe, zwłaszcza jeśli prowadzone są badania międzylaboratoryjne na szerszą skalę, obejmujące cały kraj. Laboratoria należące do terenowych organów inspekcji sanitarnej oraz laboratoria zakładowe ukierunkowane są na wykonywanie analiz stosunkowo wąskiej grupy związków chemicznych, występujących (stosowanych) na ich terenie. Zróżnicowane jest również wyposażenie tych laboratoriów w sprzęt i aparaturę pomiarową.

Ogólne kryteria doboru materiału kontrolnego do badań laboratoryjnych sprowadzają się do:

- określenia substancji toksycznych najczęściej oznaczanych w laboratoriach (co można stwierdzić w wyniku ankietyzacji),
- wyróżnienia substancji toksycznych należących do różnych grup i klas chemicznych, np. związki organiczne i nieorganiczne,
- wykonania badań trwałości i odzysku danej substancji z nośnika,
- zastosowania do oznaczeń sprzętu i aparatury analitycznej, będących w wyposażeniu badanych laboratoriów.

Rodzaj nośnika użytego do przygotowania materiału kontrolnego jest uzależniony od zalecanej metody analitycznej. Jeśli to możliwe – wskazane jest zastosowanie w miarę uniwersalnego nośnika, który dawałby szansę oznaczenia danej substancji różnymi technikami analitycznymi. Możliwość wykorzystania gotowych, dostępnych w handlu materiałów wzorcowych jest bardzo ograniczona, a w niektórych przypadkach wręcz nierealna. Praktycznie do sporządzenia materiału kontrolnego nadają się tylko dostępne bez większych kłopotów roztwory wzorcowe soli metali w 0,1 n kwasie azotowym, np. firmy Merck lub Wzormat.

Roztwory wzorcowe substancji (organicznych i nieorganicznych), dla których brak jest gotowych standardów powinny być przygotowywane w laboratorium organizatora badań. Należy zwrócić uwagę, aby próbki kontrolne przygotowane były z jednorodnego materiału – zarówno nośnika jak i substancji oznaczanej. Zróżnicowany jakościowo nośnik może wpływać na trwałość, stabilność i odzysk badanej substancji, z kolei ta ostatnia musi znajdować się w próbkach w deklarowanych ilościach. Do obowiązku organizatora badań laboratoryjnych należy sprawdzenie trwałości próbek danego materiału kontrolnego, przechowywanych w szczelnie zamkniętym naczyniu w warunkach normalnych co najmniej przez miesiąc. Czynności związane z przygotowaniem próbek materiału kontrolnego niosą ze sobą ryzyko popełnienia błędu, zwłaszcza przy nanoszeniu substancji testowanej na sączi i sorbenty stałe. Należy o tym pamiętać, ustalając wartość prawdziwą stężenia próbek kontrolnych.

5.2. Wewnętrzna kontrola wiarygodności [1]

Celem jej jest monitorowanie precyzji i dokładności oznaczeń chemicznych w danym laboratorium, realizowane na zasadzie samokontroli. Działalność laboratoryjna w zakresie wewnętrznej kontroli obejmuje w szczególności:

- ustalenie źródeł błędów pozalaboratoryjnych wraz z ich bliższą charakterystyką (np. strategia pomiarowa, metody pobierania próbek powietrza),
- ocenę nowo opracowanych metod analitycznych pod kątem czułości, specyficzności i poprawności przepisu,
- ocenę przydatności nowych technik pobierania próbek powietrza (np. dozymetrii pasywnej),
- określenie błędu wewnątrzlaboratoryjnego metod analitycznych (powtarzalności),
- śledzenie zmienności laboratoryjnej parametrów objętych kontrolą i prowadzeniem właściwej dokumentacji,
- ustalenie źródeł powstawania błędów laboratoryjnych.

5.2.1. Organizacja badań

Ograniczone możliwości nabycia gotowych, fabrycznie wytwarzanych standardów, jak również konieczność dostosowania materiału kontrolnego do konkretnej metody analitycznej sprawiają, że laboratorium realizujące program kontroli wewnętrznej powinno przygotować próbki kontrolne we własnym zakresie. Alternatywnie dopuszcza się możliwość przygotowania materiału kontrolnego przez laboratorium nadzorujące dany rejon administracyjny kraju, np. wojewódzką stację san.-epid. Laboratorium takie powinno bezwzględnie uczestniczyć w programie kontroli zewnętrznej i uzyskać właściwą akceptację swoich wyników. Wartość należną wielkości mierzonej w materiale kontrolnym przygotowanym w tym laboratorium należy określić dwiema różnymi metodami. Porównując w danym laboratorium wynik analizy próbki kontrolnej " X_1 " z wartością należną " $\bar{x}$ " można ocenić względną dokładność wykonanego oznaczenia:

$$d = \frac{X_1 - \bar{x}}{\bar{x}} 100\%$$

Przy ocenie wyniku oznaczenia pojedynczej próbki trudno jest określić - zwłaszcza przy niewielkim, kilkuprocentowym odchyleniu od wartości należnej - charakter zmienności analitycznej w laboratorium. Dopiero wykonana w pewnym przedziale czasu seria analiz próbek kontrolnych danej substancji testowanej może ujawnić tendencję do jednokierunkowego odchylenia. Wykrycie rodzaju popełnionych błędów ułatwia posługiwanie się wykresami kontrolnymi, np. kartą "cusum" [1, 17].

5.2.2. Dokumentacja kontroli wewnętrznej laboratoryjnej

Skrót "cusum" powstał z połączenia angielskich słów "cumulative sum", co oznacza kumulatywne dodawanie różnic (dodatniej lub ujemnej) pomiędzy wynikiem oznaczenia i ustaloną wartością należną. Przy zmiennych poziomach stężeń substancji testowanej w próbkach kontrolnych wartości "cusum" należy tworzyć, posługując się względną wartością różnic (wyrażoną w %), zgodnie ze wzorem:

$$\text{"cusum"} = \sum \frac{X_i - \bar{x}}{\bar{x}} 100\%$$

Wartość "cusum" nanosi się na kartę po analizie każdej próbki kontrolnej danej substancji testowanej. Należy przyjąć zasadę, że przy wykonywaniu serii oznaczeń próbek terenowych w danym dniu przeprowadza się równolegle analizę jednej próbki kontrolnej. Wyniki zapisuje się w formie tabeli i wykresu (tab. 1, rys. 1). Położenie punktów na wykresie świadczy o rodzaju popełnianych błędów analitycznych. Jeśli punkty układają się sinusoidalnie wzdłuż linii przechodzącej przez wartość "0" (zero) to znaczy, że popełniane są tylko błędy przypadkowe. Jeśli punkty oddalają się od tej linii w kierunku "plusów" lub "minusów" świadczy to o błędach systematycznych.

*** KONTROLA WEWNĄTRZLABORATORYJNA K S I Ę G A C U S U M ***
 *** WYNIKI ANALIZ KONTROLNYCH DLA DOWOLNEJ SUBSTANCJI ***

A N A L I Z A B Ł Ę D Ó W W Z G L Ę D N Y C H

*** SUBSTANCJA KONTROLOWANA: ***

Lp.	Data	Wartość należna	Wartość oznaczona	Różnica względna	CUSUM
t		$\bar{X}$	X_i	$\frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100$	$\sum_{i=1}^t \frac{X_i - \bar{X}}{\bar{X}} \cdot 100$
##	DD.MM.	mg	mg	%	%
1	2	3	4	5	6
1.	01.03	100	102	+2	+2
2.	02.03	50	51	+2	+4
3.	06.03	150	145	-3	+1
4.	08.03	200	192	-4	-3
5.	10.03	70	68	-3	-6
6.	23.03	80	82	+2	-4
7.	29.03	120	122	+2	-2
8.	04.04	110	116	+5	+3
9.	10.04	40	42	+5	+8
10.	12.04	140	130	-7	+1
11.	17.04	90	88	-2	-1
12.	18.04	60	57	-5	-6
13.	03.05	105	114	+9	+3
14.	05.05	130	132	+2	+5
15.	10.05	120	122	+2	+7
16.	11.05	65	66	+2	+9
17.	22.05	80	81	+1	+10
18.	24.05	115	117	+2	+12
19.	07.06	70	72	+3	+15
20.	14.06	80	81	+1	+16

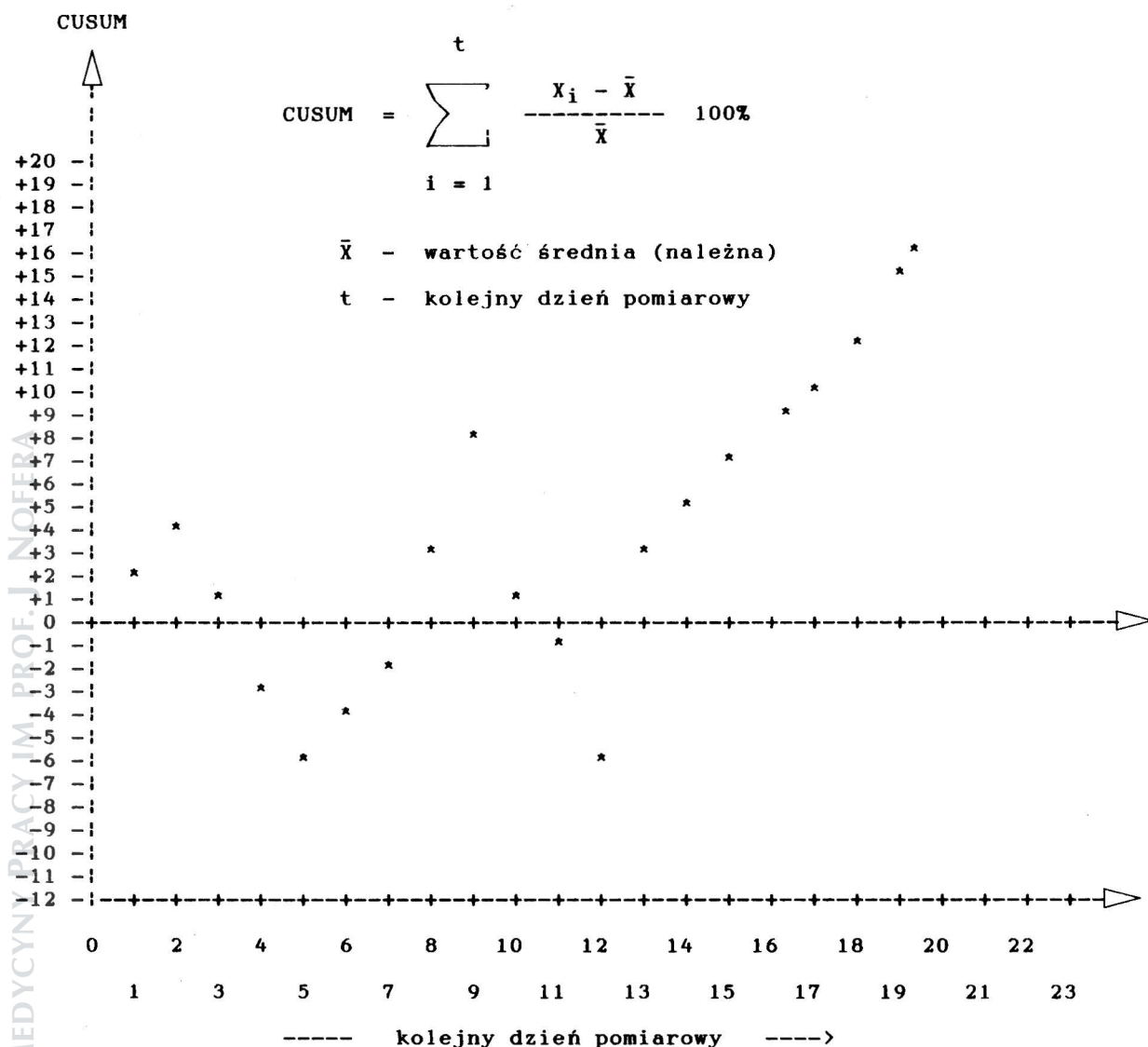


*** KONTROLA WEWNĄTRZLABORATORYJNA: ... DLA DOWOLNEJ SUBSTANCJI ***

*** WYNIKI OPRACOWANO NA PODSTAWIE: KSIĘGI CUSUM ***

W Y K R E S C U S U M

*** SUBSTANCJA KONTROLOWANA: ***



Rys. 1. Wykres CUSUM wykonany na podstawie wyników analiz zarejestrowanych w księdze CUSUM (patrz tab. 1)

5.3.1. Założenia programowe

Celem zewnętrznej kontroli laboratoryjnej jest określenie stopnia zgodności pomiędzy wynikami różnych laboratoriów, analizujących tę samą próbkę materiału kontrolnego o nieznanym dla wykonawców stężeniu. Zgodność wyników może nastąpić poprzez osiągnięcie zarówno odpowiedniej precyzji, jak i dokładności oznaczeń. Program kontroli zewnętrznej realizowany na zasadzie badań międzylaboratoryjnych powinien zapewnić możliwość monitorowania i oceny obydwu zmienności laboratoryjnych. Opisane w piśmiennictwie metody przeprowadzania zewnętrznej kontroli laboratoryjnej dotyczą w przeważającej części laboratoriów klinicznych (diagnostyka) lub przemysłowych (ocena jakości wyrobów przemysłowych) [19 - 27] .

W laboratoriach higieny pracy systematyczna kontrola jakości analiz laboratoryjnych prowadzona jest na terenie USA przez Państwowy Instytut Bezpieczeństwa Zawodowego i Zdrowia (NIOSH) [18] oraz w Wielkiej Brytanii przez Occupational Medicine and Hygiene Laboratory [28]. Istotnym warunkiem prawidłowego przebiegu kontroli zewnętrznej jest zapewnienie właściwego materiału kontrolnego, jego jednorodności i niezmienności w czasie przygotowywania, przechowywania i transportu. Liczba próbek kontrolnych danego materiału, analizowanych przez uczestnika w jednym badaniu, równa jest minimalnej (zalecanej) liczbie próbek powietrza, które należy pobrać na stanowisku pracy w celu oceny higienicznej warunków pracy i narażenia zawodowego. Zatem oceny parametrów zmienności laboratoryjnej przy oznaczaniu danej substancji testowanej dokonuje się na podstawie wyników analiz od 4 do 7 próbek kontrolnych - w danym laboratorium.

Zakres stężeń substancji testowanej w próbkach kontrolnych powinien teoretycznie odpowiadać stężeniom tej substancji oznaczanym w środowisku pracy. W praktyce można przygotować próbki kontrolne w zakresie stężeń skali wzorców danej metody analitycznej. Na ogół skale wzorców proponowanych metod odpowiadają stężeniom danej substancji w powietrzu w granicach 0,5 - 5,0 NDS. W każdym zestawie próbek danego materiału kontrolnego powinna znajdować się ślepa próbka. Liczba różnych substancji toksycznych testowanych w jednym badaniu nie powinna przekraczać pięciu.

Częstość badań kontrolnych powinna wahać się w granicach 2 - 4/rok w zależności od liczby uczestników, liczby próbek kontrolnych w jednym badaniu i możliwości organizatorów. Czas przeznaczony na wykonanie analiz kontrolnych nie powinien - w jednym badaniu - przekraczać jednego miesiąca.

5.3.2. Organizacja kontroli zewnętrznej

Należy powołać zespół organizacyjny, w którego skład weszliby specjaliści z zakresu chemii analitycznej i statystyki. Wskazane jest, aby zespół organizacyjny wywodził się z laboratorium wiodącego, dysponującego odpowiednim sprzętem, aparaturą i możliwościami kadrowymi. Zespół organizacyjny powinien:

- zapewnić współudział odpowiedniej liczby uczestników badań z zachowaniem pełnej anonimowości,
- dokonać wyboru materiału kontrolnego,



- zredagować instrukcje wykonawcze i dostarczyć je w odpowiednim czasie wszystkim uczestnikom (co najmniej miesiąc przed rozpoczęciem akcji kontrolnej),
- przygotować dla uczestników formularze sprawozdawcze, które jednocześnie będą stanowiły dokument wykonanej pracy analitycznej,
- przygotować próbki materiału kontrolnego i rozprowadzić je wśród uczestników badań,
- zebrać wyniki analiz kontrolnych, opracować je statystycznie i, w możliwie krótkim czasie, przekazać je uczestnikom,
- sporządzać okresowe raporty z wyników kontroli.

Do obowiązków zespołu organizacyjnego należy ponadto prowadzenie bieżącej działalności informacyjnej, konsultacyjnej i szkoleniowej dla personelu kontrolowanych placówek. Uczestnik badań kontrolnych powinien przestrzegać następujących zasad:

- wszystkie oznaczenia danego materiału kontrolnego przeprowadza ten sam wykonawca w możliwie krótkim czasie i przy użyciu tej samej aparatury pomiarowej,
- jeżeli w trakcie wykonywania analiz kontrolnych wykonawca musi je przerwać (np. z powodu choroby), to inny wykonawca zobowiązany jest te analizy dokończyć, ale fakt ten należy zaznaczyć w formularzu sprawozdawczym,
- jeżeli organizator badań kontrolnych zaproponował kilka metod analizy danego materiału kontrolnego, wykonawca powinien wybrać odpowiadającą mu metodę analityczną i poinformować o tym organizatora,
- przed każdym następnym badaniem uczestnik zobowiązany jest podjąć działania w kierunku zlokalizowania źródeł i usunięcia przyczyn stwierdzonych błędów analitycznych.

5.3.3. Dokumentacja kontroli zewnątrzlaboratoryjnej

W celu zapewnienia anonimowości należy przydzielić uczestnikom badań numery kodowe, pod którymi figurować będą we wszystkich oficjalnych dokumentach i raportach. Oznakowanie kodowe ułatwia ponadto organizatorom badań zbieranie, segregowanie i opracowywanie danych. Po każdym badaniu kontrolnym wyniki analiz opracowuje się statystycznie. Opracowanie takie – zgodnie z założeniami kontroli zewnętrznej – powinno wykazać jak w procesie oznaczania próbek danej substancji kształtowały się parametry zmienności analitycznej w danym laboratorium oraz w porównaniu z innymi uczestnikami badań (tzw. zmienność międzylaboratoryjna).

W piśmiennictwie przedstawiono różne koncepcje statystycznych metod oceny i sposobów prezentacji wyników kontroli zewnątrzlaboratoryjnej [18, 20 – 24]. Niezależnie jednak od proponowanej metody zasadnicze elementy każdej procedury obliczeniowej są niezmiennie i dotyczą następujących kwestii:

- eliminowania ze zbiorów liczbowych wartości nietypowych (błędów grubych),
- określenia parametrów wartościujących, tj. wielkości należynej stężenia danej próbki kontrolnej i granic dopuszczalnego błędu,
- ustalenia kryteriów jakościowych oceny uczestników badań po danym sprawdzianie i po kilku sprawdzianach kontrolnych.

Odmienność modeli statystycznej oceny danych wynika z różnic programowych związanych z liczbą uczestników badań, rodzajem i liczbą próbek kontrolnych, liczbą powtarzanych oznaczeń danej próbki, liczbą poziomów stężeń próbek substancji

testowanej w danym sprawdzianie, częstością przeprowadzanych kontroli (sprawdzianów).

Każdy uczestnik kontroli zewnątrzlaboratoryjnej powinien po zakończeniu danego sprawdzianu otrzymać w możliwie krótkim czasie pełną dokumentację uzyskanych wyników. Sposób prezentacji wyników powinien być czytelny, zrozumiały i pomocny uczestnikowi w poszukiwaniu przyczyn popełnianych błędów laboratoryjnych. W przypadkach wątpliwych każdy uczestnik kontroli musi mieć możliwość porozumienia się z organizatorem badań. Należy podkreślić, że sprawne funkcjonowanie programu i osiągnięcie założonych celów kontroli zewnątrzlaboratoryjnej uzależnione jest od właściwej postawy i współpracy obydwu stron - organizatora i uczestnika badań.

PIŚMIENNICTWO

1. Aitio A.: Quality control in the occupational toxicology laboratory. World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, 1981
2. Precision of test methods - Determination of repeatability and reproducibility by interlaboratory tests. NFX 06-041, Sept. 1983, ISO 5725
3. Polska Norma: Ochrona czystości powietrza. Nazwy, określenia i jednostki. Terminologia dotycząca badań jakości powietrza na stanowiskach pracy. PN-89/Z-01001/06
4. Wytyczne Głównego Inspektora Sanitarnego z dn. 4. I 1985 r. w sprawie przeprowadzania i oceny wyników pomiarów stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. Warszawa, PZWL 1985
5. Gromiec J.P.: Zasady pobierania próbek powietrza i interpretacji wyników w ocenie narażenia zawodowego na substancje toksyczne w środowisku pracy. Cz. I. Dozymetria indywidualna. Med Pr 1989, 40, 252 - 256
6. Gromiec J.P., Rogaczewska T.: Zasady pobierania próbek powietrza i interpretacji wyników w ocenie narażenia zawodowego na substancje toksyczne w środowisku pracy. Cz. II. Pomiary stacjonarne. Med Pr 1989, 40, 302 - 309
7. Leidel A.A., Busch K.A.: Statistical methods for the determination of non-compliance with occupational health standards. NIOSH Technical Information. HEW Pub. No 75-159, Cincinnati 1975
8. NIOSH Manual of Analytical Methods. Third Edition. Vol. 1, Cincinnati, 1984
9. Doerffel K.: Statystyka dla chemików analityków. Warszawa, WNT 1989
10. Eckschlager K.: Błędy w analizie chemicznej. Warszawa, PWN 1974
11. Słownik chemii analitycznej. Warszawa, WNT 1984
12. Polska Norma: Wytyczne opracowania norm. Normy na metody badań chemicznych. PN-73/N-02007
13. ISO 4225-1980 Air quality - General aspects - Vocabulary
14. Chromatografia gazowa ze szczególnym uwzględnieniem analizy powietrza. Wrocław, Ossolineum 1972
15. Kęsy-Dąbrowska I.: Określenie charakteru rozkładu stężeń par niektórych substancji toksycznych w powietrzu zakładów przemysłowych. Med Pr 1970, 21, 156 - 161



16. Krajewski J. i in.: Przydatność różnych sposobów pobierania próbek powietrza dla oceny ekspozycji zawodowej na chlorek winylu. Med Pr 1980, 31, 165 - 170
17. Westgard J.O., i in.: Combined Shewhart - cusum chart for improved quality control in clinical chemistry. Clin Chem 1977, 23, 1881 - 1887
18. Saltzman B.E.: Variability and Bias in the Analyses of Industrial Hygiene Samples. Am Ind Hyg Assoc J 1985, 46, 134 - 141
19. Whitehead T.P.: Quality control techniques in laboratory services. Br Med Bull 1974, 30, 237 - 242
20. Tonks D.B.: A study of the accuracy and precision of clinical determinations in 170 Canadian laboratories. Clin Chem 1963, 9, 217 - 233
21. De Leenheer A.P., i in.: A method for the statistical evaluation of results in external quality control surveys. Clin Chim Acta 1976, 71, 229 - 238
22. Brzeziński A., Lorenc J.: Ocena wiarygodności oznaczeń niektórych parametrów biochemicznych na podstawie dwuletniej realizacji centralnego programu sprawdzianów międzylaboratoryjnych w Polsce. Diagn Laborat 1978, 14, 161 - 172
23. Antczak K., Wilczyńska U.: Dobór modelu statystycznego dla oceny wiarygodności wyników analiz toksykologicznych. Cz. II. Próba doboru własnego modelu statystycznego dla oceny wyników analiz toksykologicznych. Med Pr 1980, 31, 453 - 457
24. Youden W.J.: The Sample, the procedure, and the laboratory. Anal Chem 1960, 32, 23A - 37A
25. Standard Recommended Practice for interlaboratory evaluation of test methods used with paper and paper products. ASTM D 1749-68
26. Standard Practice for statements on precision and accuracy for textiles. ASTM D 2906-76
27. Standard Recommended Practice for use of the terms precision and accuracy as applied to measurement of a property of a material. ASTM E 177-71
28. WASP NEWS, Summer 1989, Health and Safety Executive, WASP Steering Committee, The Occupational Medicine and Hygiene Laboratory, London, England.

M. Dobecki, R. Kamecki

QUALITY CONTROL OF CHEMICAL ANALYSES IN THE OCCUPATIONAL HYGIENE LABORATORIES Part 1. Evaluation of laboratory errors

Summary

The results of the determinations of toxic substances in air at workplaces constitute the basis for the sanitary decisions. It is possible to ensure reliability of the performed chemical analyses by systematic monitoring of the quality of work of the analysts employed at the toxicological laboratories.

On the basis of the literature data and the results of their own studies the authors have presented the principles of internal and external control of laboratories dealing with toxicological air analysis. Problems of quality control organization, selection and preparation of test material, selection of analytical and statistical methods for the assessment of the laboratory error have been discussed.

