

SLEDIVOST REZULTATA MERENJA

Dragan Nikolić, Natalija Divjak Lazović

Ključne reči: Metrološka sledivost, kvalitet rezultata merenja, etaloniranje, merenja u hemiji, medicini, bezbednosti hrane, naznačena referenca, SRPS ISO 17025:2017

KRATAK SADRŽAJ

U radu je obrađen pojam metrološke sledivosti rezultata merenja u različitim oblastima, s osvrtom na način ostvarenja sledivosti, značaja u objašnjenju kvaliteta rezultata merenja, kao ispunjenja zahteva standarda u postupcima akreditacije. Sledivost predstavlja jedan od tri stuba nosioca za objašnjenje kvaliteta rezultata merenja, dok su dva važna elementa u praćenju kvaliteta rezultata merenja međulaboratorijska poređenja i interna kontrola kvaliteta. Sledivost predstavlja alat za uporedivost rezultata merenja. Obezbeđuje se kroz lanac neprekidnog, neprekinutog poređenja. Ostvarivanje sledivosti se obavlja kroz korake etaloniranja do najvišeg međunarodnog nivoa i SI jedinica. Sledivost je mogućnost poređenja rezultata merenja između laboratorija na nacionalnom i međunarodnom nivou.

Sledivost se ostvaruje do vrednosti naznačene refernce, vrednosti RM/ORM, vrednosti rezultata merenja koju je neka institucija ostvarila, a ne do ORM ili institucije same po sebi. Uspostavljanje sledivosti se obično obavlja kroz 3 koraka kojima želite da navedete, uspostavite i demonstrirate sledivost. Uporedivost rezultata se ostvaruje kroz demonstriranje njihove sledivosti.

TRACEABILITY MEASUREMENT RESULTS

Keywords: Measurement traceability, quality measurement results, calibration, measurement in chemistry, medicine, food safety, indicated reference, SRPS ISO 17025:2017

ABSTRACT

The paper deals with the concept of metrological traceability of measurement results in different areas, with reference to the way of achieving traceability, importance in explaining the quality of measurement results, as well as meeting the requirements of standards in accreditation procedures. Traceability is one of the three pillars of the explanation of the quality of measurement results, while two important elements in monitoring the quality of measurement results are interlaboratory comparison and internal quality control. Traceability is a tool for comparing measurement results. It is provided through a chain of continuous, continuous comparison. The achievement of traceability is carried out through calibration steps to the highest international level and SI units. Traceability is the ability to compare measurement results between laboratories nationally and internationally.

Traceability is achieved to the value of the indicated reference, the value of the RM/ORM value, the value of the measurement result achieved by an institution, and not to the ORM or the institution itself. Establishing traceability is usually done through 3 steps that you want to list, establish, and demonstrate traceability. The comparability of results is achieved by demonstrating their traceability.

UVOD

U ovom radu biće dat odgovor posebno na dva pitanja. Kome je sledivost namenjena i zašto i u kojim slučajevima je potrebna. Odgovor na ova dva osnovna pitanja može se dati podelom na četiri važne teme vezane za sledivost rezultata merenja.

Šta je sledivost ?

Zašto je potrebna ?

Kako uspostaviti sledivost ?

Kako demonstrirati sledivost ?

Kao jedan od tri stuba koji opisuju kvalitet rezultata merenja, sledivost je značajna za mogućnost uporedivosti rezultata merenja na svim nivoima, zaključno sa najvišim međunarodnim nivoom dobijenih rezultata merenja.

Sledivost je svojstvo vrednosti ili rezultata merenja. Postoji rizik od nerazumevanja posebno od strane korisnika rezultata merenja (laboratorije za ispitivanje, etaloniranje, kontrolisanje). Reč sledivost često se koristi za:

- sledivost uzorka (npr. prehrambeni proizvodi mogu da se slede od njive do trpeze),
- sledivost dokumenta (dokumentovani trag izveštaja kome sledi potpisivanje od strane više ljudi) kako je mogu razumeti neki laici (npr. vaš korisnik).

Da budemo precizni, u ovom radu govorimo o metrološkoj sledivosti. Metrološka sledivost se odnosi na sledivost čega (rezultata merenja, referentne vrednosti)

- rezultata merenja (npr. masena koncentracija Pb (mg L^{-1}) u vodi za piće)
- referentne vrednosti (npr. referentna vrednost referentnog materijala).

Važno je naglasiti da se ne primenjuje na metodu već na rezultat dobijen tom metodom.

Ako govorimo o metrološkoj sledivosti do čega (naznačenih referenci)

- npr. overena vrednost referentnog materijala
- npr. definicija/realizacija jedinice SI

Takođe važno je da se naglasi da se ne primenjuje na ustanovu već na rezultat ili vrednost koju obezbeđuje etalon, referentni materijal (u daljem tekstu RM), overeni referentni materijal (u daljem tekstu ORM). Ne primenjuje se na kalibrator (npr. biohemijski pribor spreman za korišćenje), već na referentnu vrednost kalibratora.

Dakle, metode i ustanove ne mogu biti sledive kao takve; rezultati mogu biti sledivi do rezultata određenog instituta ili određene procedure.

ŠTA JE SLEDIVOST

Definicija sledivosti glasi „*Metrološka sledivost je osobina rezultata merenja pomoću koje rezultat može da se dovede u vezu sa referencom kroz neprekidan lanac etaloniranja koja sva doprinose mernoj nesigurnosti*”.

Komentar definicije:

- neprekidan lanac poređenja (lanac etaloniranja, lanac sledivosti)
- dokumentovanost (svaki korak poređenja (etaloniranja) se obavlja u skladu sa dokumentima i procedurom, a rezultat se takođe dokumentuje)

- merna nesigurnost (za svaki korak poređenja u lancu određuje se merna nesigurnost, u skladu sa prihvaćenom metodom tako da se ukupna merna nesigurnost za ceo lanac može odrediti)
- kompetentnost (laboratorije koje obavljaju jedno ili više poređenja (etaloniranja) u lancu sledivosti moraju pružiti dokaz o svojoj tehničkoj kompetentnosti, najčešće je to dokaz da su akreditovane za etaloniranje)
- veza sa SI jedinicama (lanac poređenja se završava primarnim etalonom ili fizičkom konstantom, kojima se najtačnije praktično realizuje odgovarajuća SI jedinica).

Definicija daje sliku lanca sledivosti, tj. kako je krajni rezultat povezan sa spoljnim svetom. Kao i sve definicije, možda i ova nije dovoljno laka za čitanje i razumevanje. Možda je ovo mnogo lakše razumeti ako koristite za sledivost "*predmeta*", npr. masu. Masa vašeg uzorka očitana na vagi, koja je prethodno etalonirana od strane laboratorije za etaloniranje, čiji su tegovi etalonirani od strane metrološkog instituta; čiji je kilogram poređen sa primarnim etalonom mase u BIPM-u. Ovo je primer za merenja fizičkih veličina (masa, zapremina, pritisak, vreme, protok i sl.).

U merenjima u hemiji, ovo je sasvim drugačije. Zbog toga bi možda ovo bilo bolje posmatrati na drugačiji način, koji je praktičniji (npr. kad vodite razgovor sa ocenjivačem). To je takozvani matematički pravac: rezultat je posledica izračunavanja preko jednačine modela. Svaka od vrednosti veličina u toj jednačini, je povezana/slediva do spoljašnjeg sveta. Velika prednost ovog je nesumljivo, da kada ste zamoljeni da objasnite ovo ocenjivaču ili korisniku vašeg rezultata možete ga blisko povezati sa pravom slikom vašeg merenja.

ZAŠTO SLEDIVOST

Sledivost ka istoj referenci je od posebnog značaja za uporedivost rezultata. Sledivost je alat za uporedivost.

Uporedivost Da bi mogli da poredimo rezultate merenja različitih laboratorija, oni moraju biti pouzdani (dostojni poverenja) i sledivi (povezani) sa zajedničkom referencom. Ovo je od posebnog značaja kada zakonske (npr. prekoračenje granične vrednosti opasnih čestica u vazduhu, vodi, zemljištu, prekoračenje brzine vozila u saobraćaju), ili ekonomske odluke (npr. udeo zlata na osnovu koga se formira cena) moraju biti bazirane na njima.

Sledivost nije izum da se metrolozima, hemičarima i drugima, koji se bave merenjima, život učini težim. Potrebno je da možete da poredite vaše rezultate sa nečijim drugim rezultatima korišćenjem istih jedinica.

Kako se obezbeđuje tj. primenjuje na međunarodnom nivou može se videti na primeru datim na sledeće dve slike:

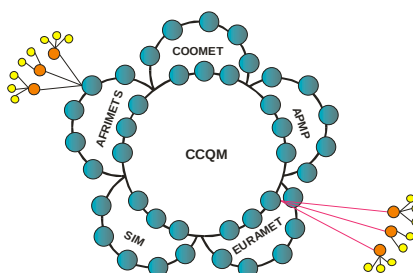


Slika 1: Sledivost na međunarodnom nivou
[Metrologija-ukratko 2008]

Slika 1 nam daje informaciju da nismo sami u svetu što se tiče izazova za kvalitet merenja. Aranžman o međusobnom priznavanju (CIPM MRA) iz 1999. je pravi izum u međusobnoj prihvatljivosti nacionalnih etalona i uverenja.

Da bi pokazali međunarodnu uporedivost, nacionalni metrološki instituti (u daljem tekstu NMI) imaju zajedničku komisiju za prihvatanje međulaboratorijskih poređenja. U oblasti merenja u hemiji (količine supstance) zove se CCQM (Konsultativni komitet za količinu materije). Ključna poređenja i njihovi rezultati se objavljuju na sajtu BIPM-a (Međunarodni biro za tegove i mere). Za pojedine delove sveta oni su organizovani u CCQM članove podeljene u Regionalne grupe:

EURAMET za Evropu, COOMET za Severnu Aziju, APMP za Centralnu Aziju i Okeaniju AFRIMET za Afriku itd. Kao što mapa pokazuje, još uvek postoje bela polja na CCQM globusu za zemlje koje nisu pristupile u trenutku objavljivanja te 2008. godine.



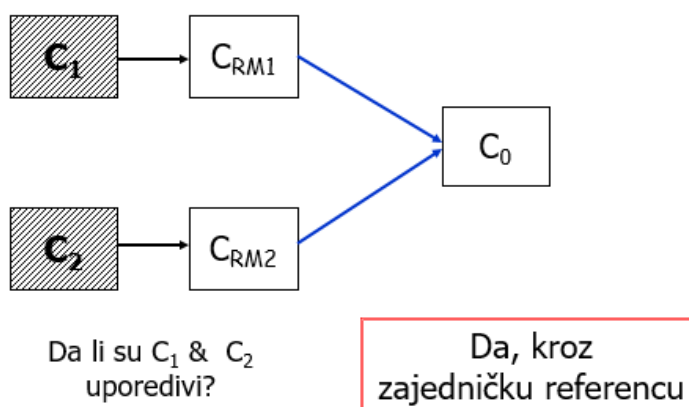
Slika 2: Ogrlica sledivosti
[Metrologija-ukratko 2008]

U uobičajenom međusobnim poređenjima rezultata merenja, NMI uspostavljaju često horizontalan deo lanca sledivosti (unutrašnji lanac), prikazano na Slici 2.

U dodatku za ovo, svaki NMI ima odgovornost (najmanje za oblast zakonske metrologije) da izgradi i nastavi vertikalni sistem sledivosti u okviru svoje zemlje. Ovo je uspostavljeno korišćenjem ORM-a ili organizovanjem ispitivanja osposobljenosti (PT šeme) za laboratorije u svakoj zemlji.

Dugački lanac poređenja je neprekinut, kao što se može videti kada rezultati ostvareni u laboratoriji u Evropi su direktno sledivi do rezultata laboratorije u Africi, kada one obavljaju ista merenja.

Ako ovaj način primenimo na dve laboratorije, to se može predstaviti kao na Slici 3: Zajednički referentni etalon.



Slika 3: Zajednički referentni etalon

Ako dve laboratorije dobijaju rezultate vezane prema internim RM-ima, one neće moći da porede njihove rezultate (da li je C_2 tri puta veće od C_1 ??). Ovo je moguće samo ako su rezultati sledivi do zajedničke reference, u ovom slučaju C_0 . Takođe, važno je napomenuti da sa svakom karikom u lancu nesigurnost raste. Naravno vrednost nesigurnosti C_1 ili C_2 je veća od vrednosti C_0 .

Smisljena poređenja između rezultata merenja su jedino moguća, ako su rezultati izraženi u istim jedinicama. Referenca ili naznačena referenca je na kraju povezana sa jedinicom u kojoj želimo da izrazimo naš rezultat. Željene i najčešće jedinice u kojima izražavamo naše rezultate su sledive do

SI jedinica ili njihove kombinacije Ipak, ne mogu rezultati svih merenja biti izraženi u SI jedinicama. U tim slučajevima se koriste najbolje međunarodno dogovorene reference, kao što su na primer: delta skala za izotopska merenja, skala pH, skala oktanskog broja, skala boja CIE (za spektrofotometrijska merenja sjajnosti boje) itd. Napominjemo još jednom da rezultat ne može biti slediv do nekog instituta (npr. Institut za referentne materijale i merenja- IRMM), ali može biti slediv do SI preko ORM koji nosi vrednost koju je ostvario IRMM.

U merenjima fizičkih veličina to je malo lakše ostvarivanjem sledivosti merenja preko "*objekata*" merenja (masa, temperatura, dužina, zapremina, vreme). Međutim u merenjima u hemiji, kliničkim merenjima, to se ostvaruje na jedan drugačiji način i dokazivanje sledivosti zahteva dobro poznavanje samog postupka/metode merenja i rezultata merenja. Tako da postoji potreba za nekim dodatnim pojmovima, razumevanja tih pojmova, kao i njihovog potpunog i tačnog definisanja. Pored pojmova sledivosti, validacije, nesigurnosti rezultata merenja koji su tri osnovna stuba opisa kvaliteta rezultata merenja, u merenjima u hemiji i kliničkim merenjima su i jednačina modela, in vitro dijagnostička oprema, ali i pojmovi poput analizirane supstance i merene veličine (kvalitativan aspekt) koje nemaju samo numeričku vrednost nego daju, objašnjavaju i pomažu u izboru metoda i tehnika merenja za konačan rezultat merenja.

Analizirana supstanca: "supstanca koja treba da se meri", međunarodni rečnik termina u metrologiji (u daljem tekstu VIM 3), "objekat koji je predmet merenja" prema dobroj laboratorijskoj praksi (GLP), npr. holesterol.

Merena veličina: "veličina koja se meri" (VIM 3), npr. koncentracija holesterola u serumu. Ono što je neka poruka i glasi: KORISTITE ZAJEDNIČKI JEZIK I BUDITE VEOMA PAŽLJIVI U VEZI VELIČINA I JEDINICA! To se može videti na primeru u sledećoj tabeli, prikazanoj na Slici 4.

Veličina	Analizirana supstanca	Merena veličina	Jedinica	Naznačene reference
maseni udeo w	DDT	w(DDT) u zemljištu	ng kg ⁻¹	SI
masena koncentracija γ	Pb	γ(Pb) u otpadnim vodama	ng L ⁻¹	SI
broj	E. Coli	broj E. Coli po jedinici površine	m ²	SI
aktivnost enzima	amilaza	A(amilaze)	kat (Katal) mol s ⁻¹	SI
pH	H ₃ O ⁺ joni	a(H ₃ O ⁺) u izvornoj vodi	jedinica pH	skala pH
relativna tvrdoća	tvrdoća	Mohova tvrdoća	Mohova jedinica za tvrdoću	Mohova skala tvrdoće
oktansko rangiranje	antidetonaciono ponašanje	istraženi oktanski broj	RON (Research octane number)	skala oktanskog broja

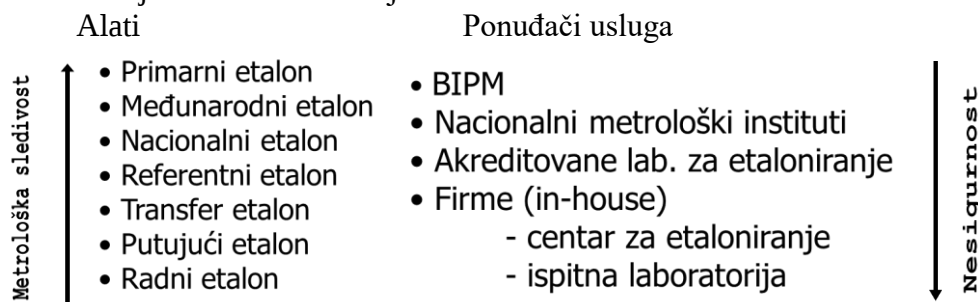
Slika 4: Zajednički jezik

USPOSTAVLJANJE SLEDIVOSTI

Postoje 3 različite "*stvari koje možete da uradite*" a odnose se na sledivost: možete da je navedete, da je uspostavite, da je demonstrirate (npr. tehničkim ocenjivačima). Navođenje predstavlja tvrdnju, uspostavljanje šta radite u svojoj laboratoriji, demonstriranje je kako vi to dokazujete npr. tehničkom ocenjivaču ili krajnjem korisniku vaših rezultata merenja, tj. kako je rezultat slediv do drugih vrednosti. Prilikom uspostavljanja sledivosti, sledivost treba da se uspostavi za svaku ulaznu veličinu navedenu u proceduri/jednačini modela. Uspostavlja se etaloniranjem, korišćenjem odgovarajućih etalona.

Definicija etaloniranja je data u VIM 3 i glasi: "*Postupak kojim se, pod određenim uslovima, u prvom koraku, uspostavlja odnos između vrednosti veličina sa mernim nesigurnostima koje daju etaloni i odgovarajućeg pokazivanja sa pridruženim mernim nesigurnostima i, u drugom koraku, koristi ova informacija za uspostavljanje odnosa kojim se dobija rezultat merenja iz pokazivanja*".

Etaloniranje mora biti izvršeno referentnim etalonima sa demonstriranom sledivošću i odgovarajuće malom nesigurnošću. U merenjima u hemiji, kliničkim merenjima pojam *pokazivanja* može da znači intenzitet signala (odziv signala), intenzitet boje, površinu pika, očitavanje instrumenta, itd. Hijerarhija etaloniranja u fizičkim merenjima



Slika 5. Hijerarhija etaloniranja
[ILAC-G2:1994]

Na Slici 5 predstavljena je hijerarhija etaloniranja i ostvarivanje sledivosti prema dokumentu ILAC-G2:1994 Sledivost merenja. Postoje različite organizacije koje obezbeđuju referentne etalone, koje na kraju vode do vašeg radnog etalona u laboratoriji. Različiti referentni etaloni imaju različite nesigurnosti, i to određuje hijerarhija etaloniranja. Terminologija je takođe različita za merenja od sektora do sektora. Ovo je najčešći primer ostvarivanja lanca sledivosti u fizičkim merenjima.

Kod merenja u oblasti hrane, merenjima u hemiji, ljudi često poznaju samo overene referentne materijale ili referentne materijale. Instrumenti u merenjima u hemiji, npr. hromatografi, ne etaloniraju se na ovaj način, kao u fizičkim merenjima. Na slikama 6 i 7 prikazan je lanac etaloniranja na međunarodnom i nacionalnom nivou.

LANAC ETALONIRANJA (POREĐENJA) MEĐUNARODNI NIVO



Slika 6. Lanac etaloniranja međunarodni nivo

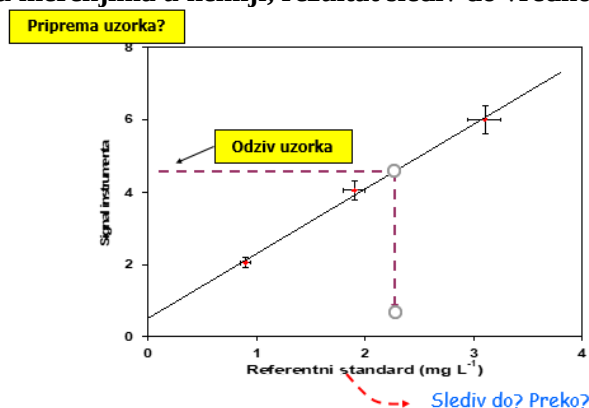
LANAC ETALONIRANJA (POREĐENJA) NACIONALNI NIVO



Slika 7. Lanac etaloniranja nacionalni nivo

U kliničkoj oblasti sistem je bio uspostavljen po EU Direktivi 78/98 koja se odnosi na in vitro dijagnostičku opremu koja zahteva da proizvođači takve opreme, uključujući instrumente, reagense, referentne materijale i dijagnostički pribor korišćen kao deo procesa koji se odnosi na ocenu zdravstvenog stanja pacijenata, obezbede dokaz njihove sledivosti do referenci višeg metrološkog nivoa. Ovaj primer će takođe biti dat u daljem tekstu ovog rada.

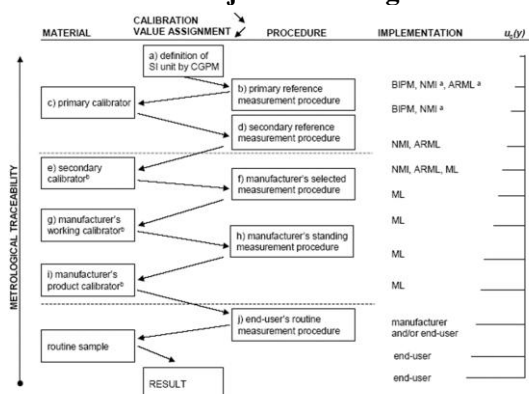
Hijerarhija etaloniranja u merenjima u hemiji, rezultat slediv do vrednosti referentnog etalona.



Slika 8. Hijerarhija etaloniranja u merenjima u hemiji

Ovaj način predstavlja etaloniranje izvršeno referentnim standardima tj. referentnim materijalima ili overenim referentnim materijalima. Slika 8 objašnjava etaloniranje u više koraka tj. da je očitavanje vašeg uzorka (pokazivanje), povezano sa vrednošću referentnog materijala. Pri etaloniranju, vi prvo merite kalibracione uzorke npr. referentne rastvore, da bi uspostavili odnos između vrednosti veličine, koju pokušavate da izmerite (na primer koncentraciju nitrata), vašeg referentnog standarda i vaše opreme (tj. postupak + instrument) to je odziv. U zavisnosti od broja standardnih rastvora formirate kalibracionu krivu. Drugi korak je propuštanje kroz instrument vašeg nepoznatog uzorka kome određujete koncentraciju tako što na instrumentu dobijete odziv, nanesete na kalibracionu krivu i očitavate vrednost vašeg ispitivanog uzorka. Može se pojaviti veći broj pitanja vezanih za pripremu uzorka, koncentraciju ispitivanog rastvora, pojavu smetnji od drugih elemenata prisutnih u ispitivanom rastvoru, način ostvarivanja sledivosti i sl. Prvi deo pitanja se otklanja tako što se ispitivani uzorak priprema na isti način kao i referentni rastvori (ista oprema, isti rastvarač, isti postupak). Sledivost se ostvaruje preko vrednosti referentnog materijala ili overenog referentnog materijala od koga su pripremani standardni rastvori za pripremu kalibracione krive.

Hijerarhija etaloniranja sledivost u kliničkoj oblasti u saglasnosti sa ISO 17511



Slika 9. Sledivost u kliničkoj oblasti u saglasnosti sa ISO 17511

U kliničkoj oblasti sistem je bio uspostavljen po EU Direktivi 78/98 koja se odnosi na in vitro dijagnostičku opremu koja zahteva da proizvođači takve opreme, uključujući instrumente, reagense, referentne materijale i dijagnostički pribor korišćen kao deo procesa koji se odnosi na ocenu

zdravstvenog stanja pacijenata, obezbede dokaz njene sledivosti do referenci višeg metrološkog nivoa. Ovo može biti ostvareno od strane proizvođača primenom lanca sledivosti prikazanim ovde.

Ispod donje isprekidane crte: odgovornost je na korisniku.

Između isprekidanih linija: odgovornost na proizvođaču.

Iznad gornje isprekidane linije: odgovornost na nacionalnom i međunarodnom metrološkom institutu.

Na ovom nivou možemo dobiti različite rezultate. Posle uspostavljanja sledivosti ispitna oprema mora pokazati dobra slaganja sa referentnim vrednostima u ispitivanju osposobljenosti, PT šemama. U tom cilju, referentni materijali, referentne procedure i referentne laboratorije moraju biti na raspolaganju (što nije slučaj u svim sektorima). Slični sistemi mogu se primeniti za ostale oblasti analitike.

NAČIN USPOSTAVLJANJA SLEDIVOSTI U MERENJIMA U HEMIJI

U merenjima u hemiji uspostavljanje sledivosti se prema *EURACHEM/CITAC Uputstvu, 2003* ostvaruje u 5 koraka. To su sledeći koraci:

- 1) Precizirati merenu veličinu
- 2) Izabrati pogodan:
 - postupak merenja i
 - jednačinu modela.
- 3) Demonstrirati (u validaciji) da:
 - je jednačina modela odgovarajuća (sve značajne uticajne veličine uzete u obzir),
 - su merni uslovi odgovarajući.
- 4) Uspostaviti sledivost za svaku ulaznu veličinu:
 - izborom odgovarajućih referentnih etalona
 - etalonirati upotrebom ovih etalona
- 5) Proceniti nesigurnost

Neki od ovih koraka deluju laki, neki trivijalni, neki teški, ali svi zajedno doprinose uspostavljanju sledivosti, ukazuju na značaj tri osnovna stuba prilikom opisivanja kvaliteta rezultata merenja. Takođe prolaskom kroz sve korake uspostavljanja sledivosti dolazi se do saznanja da nije tako teško ako idete korak po korak

Prvi korak obično deluje najlakši, nekad se čini trivijalan, ali nije tako, precizirati merenu veličinu je važno, na osnovu nje dolazite do odluke za izbor odgovarajućeg postupka merenja Na primer:

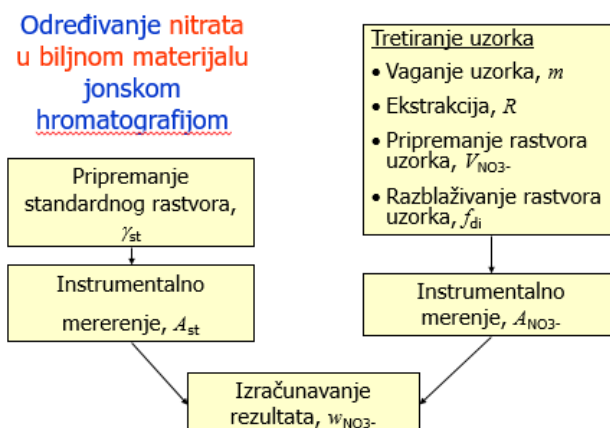
da li određujete ukupni maseni udeo olova u zemljištu ili deo olova u zemlji koji može da se izdvoji prema EN 432,

da li sadržaj nekog od zagađivača (teški metali, organske materije) u vodi, da li u površinskim vodama ili podzemnim vodama, da li u otpadnim vodama, izvorskoj vodi, vodi za piće itd.

da li holesterol u serumu ili u ljudskom organizmu, ukupan holesterol ili deo dobrog ili lošeg holesterola itd.)

Drugi korak mi uvek imamo jednačinu modela jer drugačije u merenjima u hemiji ne bi smo mogli izračunati rezultat. Jednačinom modela moraju se uzeti u obzir svi koraci u merenju, uključujući pripremu uzorka. Jednačina modela sadrži veličine koje direktno utiču na rezultat merenja (odziv instrumenta, masa, zapremina), ali se mogu uneti i one koje se nazivaju uticajnim veličinama koje se direktno ne mere, ali mogu imati uticaj na rezultat merenja (apsorbanca, površina pika u hromatografiji, faktor razblaženja). U tim i takvim slučajevima onaj ko meri i saopštava rezultat merenja donosi odluku da li uvrstiti u jednačinu modela ili ne. Tačnije korekcionni faktori i uticajne veličine mogu biti (pojaviti se kao) ulazne veličine u modelu merenja tj. jednačini modela.

U radu je na primeru **Određivanje nitrata u biljnom materijalu jonskom hromatografijom**, dato da se prođe kroz ove korake sa nekim praktičnim objašnjenjima za svaki korak.



Slika 10. Uspostavljanje sledivosti, merena veličina, postupak merenja – dijagram toka

Dijagram toka za eksperimentalne protokole određivanja nitrata može se posmatrati kao šablon za ostale eksperimente u merenjima u hemiji.

Ovo se sastoji iz 4 važna koraka: tretiranje uzorka; etaloniranje instrumenta i merenje; obrada podataka; saopštavanje rezultata.

Sam naslov određivanje nitrata u biljnom materijalu jonskom hromatografijom je dao odgovor na prva dva od pet koraka (tačaka) uspostavljanja sledivosti. Deo dijagrama toka koji se odnosi na tretiranje uzorka podeljen po koracima i daje mogućnost za odgovor na korak tri uspostavljanja sledivosti, koji se odnosi na validaciju metode, jer su predočene sve aktivnosti pripreme uzorka i može se doneti odluka o validaciji ili verifikaciji, ako se radi o standardnoj metodi. Na osnovu ovako pripremljenog dijagrama toka omogućava se formiranje jednačine modela i potrebe za uspostavljanjem sledivosti za svaku ulaznu veličinu u jednačini etaloniranjem i na kraju na osnovu toga i mogućnost za izračunavanje nesigurnosti rezultata merenja.

$$w_{\text{NO}_3^-} = \gamma_{\text{st}} \frac{A_{\text{NO}_3^-} \cdot V_{\text{NO}_3^-}}{A_{\text{st}} \cdot m} \times f_{\text{di}} \times \frac{1}{R}$$

$w_{\text{NO}_3^-}$ maseni udeo nitrata u uzorku (mg g^{-1})

γ_{st} masena koncentracija nitrata u standardnom rastvoru (mg L^{-1})

$A_{\text{NO}_3^-}$ intenzitet signala rastvora uzorka (mS s)

A_{st} intenzitet signala standardnog rastvora (mS s)

$V_{\text{NO}_3^-}$ zapremina rastvora uzorka (L)

m masa osušenog uzorka (g)

f_{di} faktor razblaženja (jedinica: 1);

R faktor prinosa (uporediti sa pripremom uzorka, jedinica: 1)

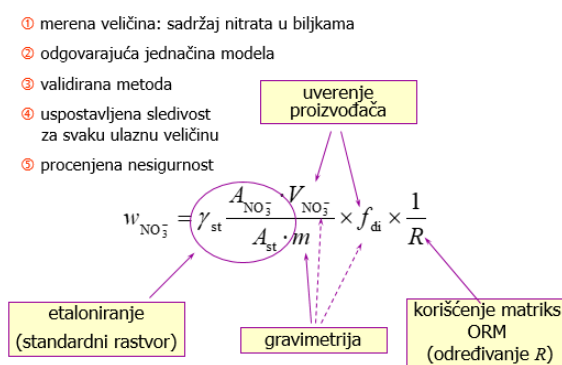
Slika 11. Jednačina modela

Čemu pomaže ovako uspostavljena jednačina modela? Da budemo sigurni da su sve navedene uticajne veličine uzete u proračun. Jednačina modela može korisno da posluži i prilikom izrade tzv. dijagrama riblja kost poznatijeg kao Işikava dijagram, gde za svaku merenu veličinu koja

utiče na rezultat merenja možete pridodati i uticajne veličine i tako proveriti njihov doprinos, ali i doneti odluku da li ih uneti u proračun i kako i na koji način ostvariti sledivost.

Iz eksperimentalnih procedura za sadržaj nitrata u biljnom materijalu, jednačina modela će sadržati, najmanje, podatke iz etaloniranja, zapreminu i masu uzorka uzetu tokom pripreme uzorka i prinos postupka merenja. Kao što je rečeno, ako treba uvrstiti i uticajne veličine, donosi se odluka šta raditi za uspostavljanje sledivosti. Ako u okviru sušenja uzorka je specificirana temperatura i vreme sušenja, onda se uzima u obzir termometar koji kalibriše sušnicu, kao i sekundomer. Površina pika u jonskoj hromatografiji sama po sebi ne zahteva sledivost. Kada je u pitanju prinos odgovor i odluka o uticaju na rezultat može biti:

- ako je merena veličina ukupni sadržaj nitrata u uzorku (a ne sadržaj nitrata u rastvoru napravljenom od uzorka ili sadržaj nitrata koji može da se ekstrahuje iz uzorka), onda, rezultat mora biti korigovan za prinos.
- ako je u pitanju PT šema i izričito se navede da rezultati ne treba da budu korigovani za prinos, tada oni ne treba da budu korigovani, ali kad saopštavate rezultat, ovo mora biti eksplicitno naglašeno da rezultat nije korigovan za prinos.



Slika 12. Pet koraka do sledivosti
 [EURACHEM/CITAC Upustvo:2003]

Kada je uspostavljena jednačina modela ona može dati odgovor i na način uspostavljanja sledivosti za svaku ulaznu veličinu, samim tim i odabir odgovarajućeg referentnog etalona/materijala za etaloniranje. Nakon toga se omogućava i procena nesigurnosti za svaku ulaznu veličinu i na kraju i ukupna nesigurnost rezultata merenja. Za neke ulazne veličine u merenjima u hemiji se ne koriste uobičajeni referentni etaloni (kao prilikom fizičkih veličina masa, pritisak, zapremina, temperatura, vreme), već je uobičajeno i jedino moguće upotreba RM ili ORM. Ovde ćemo iskoristiti priliku da damo nekoliko korisnih informacija kada se koriste referentni materijali (u ovom slučaju za faktor prinosa – recovery). Postoje neka pravila vezana za faktor prinosa.

- ako R nije obuhvaćeno u jednačini, merenu veličinu trebalo bi pravilno definisati: npr. koncentracija nitrata prema proceduri ISO-4321 “ekstrahovani nitrat”. Faktor prinosa se gotovo uvek nalazi u jednačini modela za izračunavanje ukupnog sadržaja merene veličine u uzorku. ORM korišćen za dobijanje prinosa koji se koristi u korekciji prinosa mora biti različit od RM ili ORM koji se koristi u validaciji procedure! Što veća sličnost između ORM i uzorka nesigurnost R biće manja.
- ako govorimo o obogaćenim uzorcima, takođe treba voditi računa koliko je obogaćivač sličan tj. koliko se slično ponaša obogaćivač u odnosu na analiziranu supstancu u vašem pravom uzorku. Tradicionalno mnogo pažnje je posvećeno sledivosti pri merenju mase i zapremine. Ipak, njihov značaj je obično umanjen od strane ogromne nesigurnosti za R i malo manje nesigurnosti koja potiče od etaloniranja. Odnos površine pika kao takav nije slediv ni do čega. Možemo govoriti samo o sledivosti standardnog rastvora, mase i zapremine itd. Kao što je navedeno, ovakva jednačina je početak procene nesigurnosti.

PRAVILA ZA OSTVARIVANJE PRIHVATLJIVE SLEDIVOSTI

Prema Pravilima za ostvarivanje prihvatljive sledivosti – ATS u tački 5. i 6. navode se prihvatljivi načini za ostvarivanje sledivosti i dokazi o ostvarenoj sledivosti.

Tačka 5. Prihvatljivi način za ostvarivanje sledivosti

Tačka 5.2 Ako sledivost nije moguće ostvariti u *SI* jedinicama, ona se može ostvariti:

- etaloniranjem upotrebom overenih referentnih materijala, čiji proizvođač zadovoljava zahteve uputstva *ISO/IEC Guide 34*;
- učestvovanjem u ključnim, dopunskim i drugim međulaboratorijskim poređenjima;
- primenom dogovorene metode prihvaćene od strane ATS-a i korisnika, a koja daje rezultate sa zahtevanom mernom nesigurnošću.

Tačka 6. Dokazi o ostvarenoj sledivosti

Tačka 6.1. Prihvatljiv dokaz o ostvarenoj sledivosti

- Uverenje o etaloniranju izdato od strane:
 - ✓ Akreditovane laboratorije za etaloniranje,
 - ✓ Direkcija za mere i dragocene metale,
 - ✓ Nacionalnog metrološkog instituta druge države ili međunarodne organizacije, koja je potpisnik *CIPM MRA*,
- Uverenje mora da sadrži sve elemente u skladu sa *SRPS ISO/IEC 17025: 2017*.

Prema novoj verziji dokumenta ATC-ПА03: „Правила за остваривање метролошке следљивости резултата мерења, 4/0 од 27.07.2021. године“ ovi načini za ostvarivanje sledivosti i dokazi o ostvarenoj sledivosti su opisani u tački 3 ovog dokumenta.

U naredne tri situacije dati su praktični primeri za prihvatljivost ili dokaze za sledivost rezultata merenja u realnim uslovima.

Situacija 1.

Laboratorija sprovodi interna etaloniranja pomoćne opreme koju koristi u postupcima etaloniranja iz obima akreditacije. Uvidom u proceduru za etaloniranje opreme konstatovano je da referentni etaloni koji se koriste za ova interna etaloniranja nisu obuhvaćeni programom etaloniranja.

Da li je situacija prihvatljiva?

Odgovor je NE. Razlog je što laboratorija pomoćnu opremu koristi u postupcima iz obima akreditacije gde u tom slučaju sva oprema i pomoćna oprema moraju biti obuhvaćeni programom etaloniranja, kako bi smo imali uvid u sledivost rezultata merenja i poverenje u njihovu tačnost kao i pripisanu mernu nesigurnost.

Situacija 2.

Uvidom u kartone merne opreme koja se koristi pri realizaciji metode ispitivanja konstatovano je sledeće:

- za jedan uređaj ne postoji uverenje o etaloniranju i rok periodičnog etaloniranja nije definisan
- nisu nađeni zapisi o međuproverama referentnih materijala a u razgovoru sa rukovodiocem je konstatovano da one nisu rađene poslednje dve godine.

Analizirati situaciju sa aspekta obezbeđenja sledivosti?

Odgovor je:

- Situacija sa aspekta obezbeđenja sledivosti nije prihvatljiva. Sva merna oprema koja se koristi prema metodi ispitivanja mora biti etalonirana tj. posedovati uverenja o etaloniranju i definisane rokove periodičnog etaloniranja
- Moraju se definisati rokovi za međuproveru referentnih materijala i međuprovere se moraju vršiti u za to definisanim rokovima, a period se može propisati na osnovu preporuke proizvođača, definisane kratkoročne i dugoročne stabilnosti, načina skladištenja i rukovanja sa tim referentnim materijalom, uslovima okoline i sl.

Situacija 3.

Laboratorija želi da se akredituje za etaloniranje mernih ćelija (pretvarača) sile u opsegu sile do 20 kN. Posедуje mašinu za merenje sile opsega 2 000 kN koja ima dve skale na pokaznom uređaju:

(0 - 2 000) kN sa rezolucijom 1,0 kN

(0 – 600) kN sa rezolucijom 0,4 kN.

Poslednje etaloniranje je obavljeno maja 2020. u opsegu od 200 kN do 2 000 kN za skalu 1 i od 80 kN do 600 kN za skalu 2.

Da li je sledivost obezbeđena na adekvatan način?

Odgovor je:

Sledivost nije obezbeđena na adekvatan način iz više razloga.

- Poslednje etaloniranje nije rađeno u nekoliko godina u nazad;
- Oba navedena opsega etaloniranja ne počinju od početka opsega, a laboratorija za željene opsege akreditacije u oba slučaja ima opseg koji polazi od 0 kN;
- Takođe opsezi za koje se želi akreditacija imaju i različite rezolucije i trebalo bi navesti pored opsega etaloniranja mernih ćelija (pretvarača) i rezolucije etalona kao i merne nesigurnosti etalona.

ZAKLJUČAK

Poruka za kraj.

Ako želite uporedive rezultate, demonstrirajte njihovu sledivost!

Sledivost je potrebna da možemo porediti rezultate. Rezultati merenja moraju biti u istim mernim jedinicama (istoj mernoj skali). Ovo zahteva sistematski pristup za ostvarivanje. Rezultati etaloniranja zahtevaju vođenje zapisa. Dužina lanca sledivosti je sloboda izbora koja se odnosi i povezana je sa analitičkim problemom, vi možete odlučiti na kom nivou vaš rezultat treba da bude uporediv.

Na primer:

1. Ako prijavljujete vaše rezultate za CMC aneks CIPM MRA - sledivost mora biti demonstrirana do međunarodnog nivoa.
2. Ako učestvujete u nacionalnim programima ispitivanja osposobljenosti – sledivost mora biti demonstrirana do nacionalnog nivoa.
3. Ako poredite vaše rezultate u bilateralnim poređenjima, koristite zajednički referentni etalon prihvaćen od obe laboratorije (lanac sledivosti će se završiti sa ovim referentnim etalom).
4. Ako poredite rezultate zvanično prihvaćene u vašoj laboratoriji (npr. za određivanje stabilnosti i homogenosti materijala) koristite istu metodu, instrument, in-house etalon, operatera (lanac sledivosti će se završiti u vašoj laboratoriji).

LITERATURA

- [1] International vocabulary of metrology-Basic and general concepts and associated terms (VIM), JCGM 200:2012, 3rd edition BIPM, 2008 version with minor corrections;
- [2] EURACHEM Metrological Traceability in Chemical Measurement 2nd Edition(2019);
- [3] Metrology-in short 3rd edition:2008, EURAMET Secretariat publication
- [4] Directive 98/78/EC of the European Parliament and of the Council of 27 October 1998 on the supplementary supervision of insurance and reinsurance undertakings in an insurance or reinsurance group;
- [5] ILAC Guidance Documents G2:1994;
- [6] ISO 17511:2020 – In vitro diagnostic medical devices;
- [7] SRPS ISO IEC 17025:2017 Opšti zahtevi za kompetentnost laboratorija za ispitivanje i laboratorija za etaloniranje;
- [8] TrainMiC Course materials;

