

# Cykl porównań międzylaboratoryjnych w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu organizowanych przez GUM w 2021 roku

## Series of interlaboratory comparisons in the field of calibration of breath alcohol analyzers organized by GUM in 2021

Piotr Janko  
Główny Urząd Miar

Badania biegłości (PT) i porównania międzylaboratoryjne (ILC) są podstawowym narzędziem zewnętrznego zapewnienia jakości wyników w laboratoriach badawczych i wzorcujących. PT/ILC jako jedyne mogą dostarczyć obiektywnej i niezależnej całościowej oceny rezultatów działalności laboratorium. Udział w PT/ILC jest ważnym elementem potwierdzenia kompetencji technicznych i miarodajności wyników laboratorium i jest obowiązkowy dla laboratoriów akredytowanych oraz ubiegających się o akredytację wg PN-EN ISO/IEC 17025. Pracownia Wzorców Fizykochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii Głównego Urzędu Miar (GUM) organizuje porównania międzylaboratoryjne w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu, zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17043. W 2021 roku przeprowadzony został cykl porównań, w którym wzięło udział osiem laboratoriów. W artykule omówiono zasady i przebieg porównań, uzyskane przez uczestników porównań wyniki wzorcowania analizatora Draeger Alcotest 9510 IR+EC w czterech punktach pomiarowych i ich ocenę zgodnie z przyjętym kryterium. Wszystkie laboratoria uczestniczące w porównaniach uzyskały wyniki zadowalające, potwierdzając deklarowaną niepewność. Szczegółowa analiza uzyskanych rezultatów powinna być przeprowadzana przez laboratoria uczestniczące, także w przypadku uzyskania wyników zadowalających jako element rozpatrywania ryzyk i szans, i może stanowić podstawę do podjęcia działań zapobiegawczych i doskonalących lub też do weryfikacji i poprawienia zdolności pomiarowej.

Proficiency testing (PT) and interlaboratory comparisons (ILC) are basic tools of the external quality assurance in testing and calibration laboratories. Only PT/ILC can provide an objective and independent comprehensive assessment of results of laboratory activities. PT/ILC plays an important role in confirmation of technical competence and validity of measurement results. The participation PT/ILC is mandatory for laboratories accredited or applying for accreditation to ISO/IEC 17025. Physicochemical Standards Section of Chemistry Laboratory of the Central Office of Measures (GUM) provides interlaboratory comparisons in the field of calibration of breath alcohol analyzers according to the ISO/IEC 17043. Series of bilateral comparisons, in which GUM was a reference laboratory, were conducted in 2021. Eight laboratories participated in these comparisons. This paper presents general rules and a course of the comparisons, the results of calibration by participants of the Draeger Alcotest 9510 IR+EC analyzer in four test points and laboratory performance evaluation according to the accepted criteria. All eight laboratories participating in comparisons obtained satisfactory results and confirmed the declared uncertainty. A detailed evaluation of performance should be conducted by participating laboratory even though performance is satisfactory as a part of risk assessment because lessons learned may lead to implementation of preventive actions or improvements and may allow to verify and improve of the laboratory measurement capability.

**Słowa kluczowe:** porównania międzylaboratoryjne, ocena wyników uczestników, analizatory wydechu  
**Keywords:** : interlaboratory comparisons, participants' performance evaluation, breath alcohol analyzers

### Wprowadzenie

Wśród wielu przedsięwzięć jakie laboratoria podejmują dla zapewnienia miarodajności (ważności) wyników badań, pomiarów i wzorcowań ważną rolę odgrywają metody wewnętrzne i zewnętrzne sterowania jakością pomiarów

QC (quality control). Wśród metod zewnętrznego sterowania jakością EQA (external quality assurance) największe znaczenie mają badania biegłości i porównania międzylaboratoryjne (PT/ILC). Są one ważne dla laboratorium i jego

klientów, gdyż jako jedyne mogą dostarczyć obiektywnej i niezależnej całościowej oceny rezultatów działalności laboratorium.

**Porównanie międzylaboratoryjne ILC** (interlaboratory comparison) – zorganizowanie, wykonanie i ocena pomiarów lub badań tego samego lub podobnych obiektów, przez co najmniej dwa laboratoria, zgodnie z uprzednio określonymi warunkami.

**Badanie biegłości PT** (proficiency testing) – ocena rezultatów działania uczestnika względem wcześniej ustalonego kryterium za pomocą porównań międzylaboratoryjnych [1].

Z przytoczonych definicji wynika, że każde badanie biegłości jest porównaniem międzylaboratoryjnym, ale odwrotnie już nie zawsze.

PT/ILC są cennym narzędziem zapewnienia miarodajności wyników badań i wzorcowań, udział w nich jest naturalną potrzebą i koniecznością dla każdego laboratorium. Laboratoria mające wdrożony system zarządzania zgodnie z normą PN-EN ISO/IEC 17025 [2] powinny traktować uczestnictwo w PT i ILC jako jedno z narzędzi służących do zapewnienia miarodajności wyników, zgodnie z wymaganiami p. 7.7.2 tej normy: *Laboratorium powinno monitorować swoje działania poprzez porównanie z wynikami innych laboratoriów, jeżeli są one dostępne i właściwe. Monitorowanie ... powinno obejmować jedną lub obie z poniższych czynności:*

- a) *uczestnictwo w badaniach biegłości; (...organizatorzy badań biegłości spełniający wymagania normy ISO/IEC 17043 są uznawani za kompetentnych)*
- b) *uczestnictwo w porównaniach międzylaboratoryjnych innych niż badania biegłości.*

Jednostki akredytujące są zobowiązane do wymagania od akredytowanych laboratoriów uczestnictwa w programach PT lub innych porównaniach, jeśli są dostępne i właściwe. Odpowiednie zapisy znajdziemy w dokumentach międzynarodowych organizacji ds. akredytacji laboratoriów [3-5], formułujących politykę dotyczącą uczestnictwa laboratoriów, jaką powinny kierować się krajowe jednostki akredytujące laboratoria. Wymagania te zostały zaimplementowane przez Polskie Centrum Akredytacji (PCA) w dokumencie DA-05 [6].

Wychodząc naprzeciw potrzebom i oczekiwaniom laboratoriów krajowych wykonujących wzorcowania oraz innych zainteresowanych stron (klientów laboratoriów, jednostki akredytującej i organów kontrolnych) Główny Urząd Miar organizuje porównania międzylaboratoryjne w wielu dziedzinach pomiarowych. W 2020 roku wdrożono w pełni wymagania normy [1] w dokumentacji zintegrowanego systemu zarządzania GUM. Aktualna oferta GUM w zakresie programów porównań międzylaboratoryjnych jest dostępna na stronie GUM [7].

Analizatory wydechu są przyrządami stosowanymi do pomiaru stężenia masowego alkoholu w wydychanym powietrzu w celu określenia zawartości alkoholu

w organizmie, do kontroli trzeźwości badanej osoby. Analizatory wydechu są wzorcowane w Polsce [8] z zastosowaniem tzw. wilgotnych wzorców gazowych wytwarzanych *in situ* w symulatorach wydechu z wodnych roztworów wzorcowych etanolu sporządzonych metodą grawimetryczną [9]. Aby zapewnić równoważność swoich usług, laboratoria wzorcujące muszą porównać swoje wyniki z odniesieniem.

GUM potwierdził swoje możliwości pomiarowe w zakresie wzorcowania analizatorów wydechu poprzez udział w porównaniu w ramach projektu EURAMET TC-MC1112 w 2010 roku [10]. Od tego też roku GUM organizuje porównania międzylaboratoryjne w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu dla laboratoriów krajowych. W pierwszym cyklu porównań, które odbyły się w latach 2010–2011, uczestniczyło 6 akredytowanych wówczas laboratoriów. Należy pamiętać, że pojedynczy pozytywny wynik uczestnictwa w PT/ILC nie stanowi potwierdzenia kompetencji laboratorium, jak i pojedynczy wynik negatywny nie stanowi dowodu braku kompetencji. Stąd istotne jest, aby uczestnictwo w PT/ILC miało charakter regularny. W latach 2011–2014 w GUM zaprojektowano, zbudowano i poddano walidacji ulepszone stanowisko GUM do wzorcowania i badania analizatorów wydechu za pomocą wilgotnych wzorców etanolu do stosowania w porównaniach krajowych [11]. Drugi cykl porównań odbył się w okresie od grudnia 2014 roku do lipca 2016 roku. Uczestniczyło w nim 11 laboratoriów akredytowanych lub będących w trakcie przygotowań do uzyskania akredytacji PCA. Podobnie jak w pierwszym cyklu obiektem porównań był stacjonarny dowodowy analizator wydechu Intox II EC/IR produkcji Intoximeters Inc. (USA). Posumowanie wyników przedstawiono w [12] i [13]. W latach 2016–2020 porównania dwustronne z GUM były prowadzone w odpowiedzi na indywidualne potrzeby laboratoriów. Jako obiekt porównań wprowadzono nowy analizator Alcotest 9510 IR+EC firmy Draeger. W 2021 roku realizowany był przez Pracownię Wzorców Fizykochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii „Program ILC w zakresie wzorcowania analizatora wydechu” nr ILC/GUM/EBA/2021/1 zgodnie z wdrożoną w GUM nową procedurą. Do uczestnictwa w porównaniach zgodnie z tym programem zgłosiło się 8 uczestników. Tożsamość uczestników ILC jest poufna i znana jedynie pracownikom GUM włączonym w realizację programu ILC, chyba że uczestnik odstąpiłby od poufności. W niniejszym artykule każdemu z uczestników przypisany został kod. Wszystkie informacje przekazywane przez uczestników do GUM traktowane są jako poufne.

## Zasady przeprowadzenia porównań

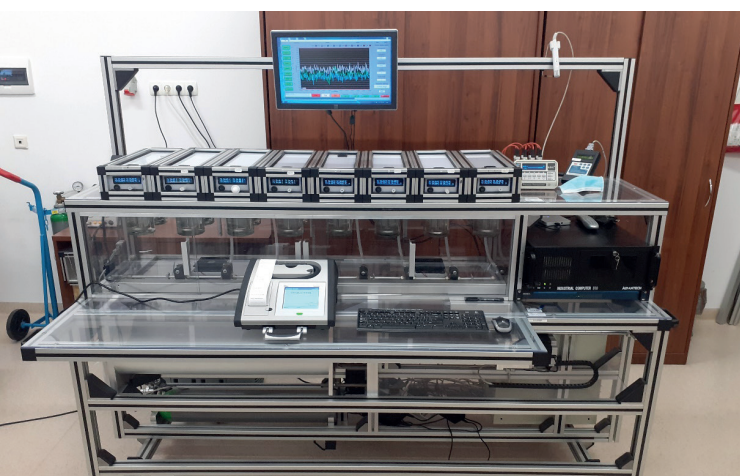
Porównania były realizowane według zasad normy [1], zgodnie z zatwierdzonym programem i protokołem

technicznym, który otrzymywał każdy uczestnik. W każdym z 8 porównań dwustronnych w cyklu uczestniczyli:

- koordynator techniczny i laboratorium odniesienia: Pracownia Wzorców Fizykochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii;
- laboratorium uczestniczące.

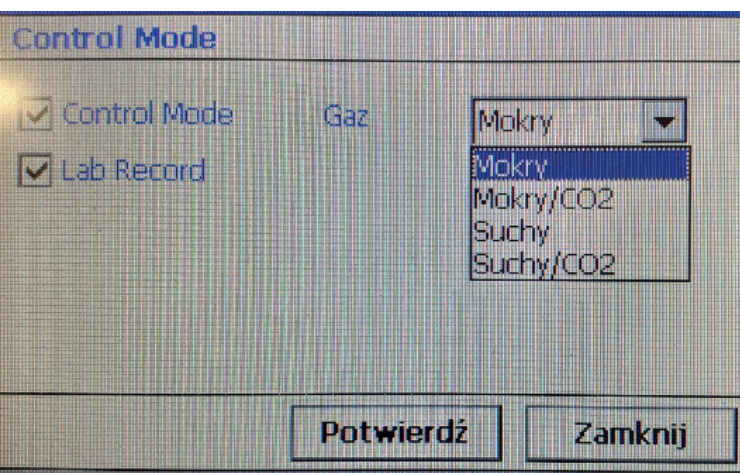
## Obiekt porównań

Obiektem ILC był przenośny dowodowy analizator wydechu Alcotest 9510 IR+EC firmy Draeger (rys. 1), w którym do pomiaru wykorzystywana jest niedispersyjna spektrometria podczerwieni (NDIR) przy długości fali 9,5  $\mu\text{m}$  oraz pomocniczo metoda elektrochemiczna (EC) z użyciem ogniwa paliwowego, w którym zachodzi utlenianie etanolu do kwasu octowego.



Rys. 1. Obiekt porównań podczas wzorcowania w GUM

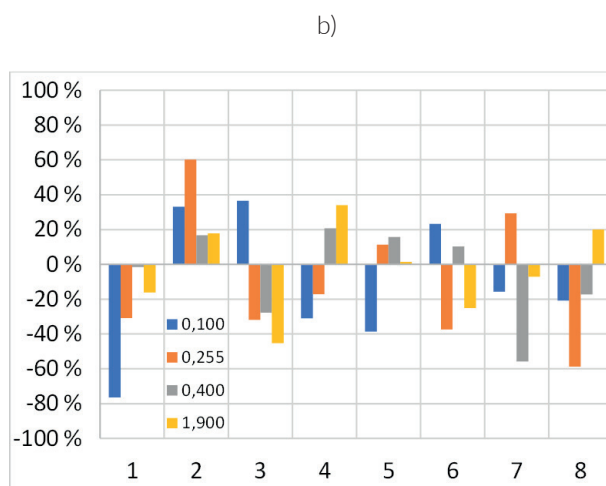
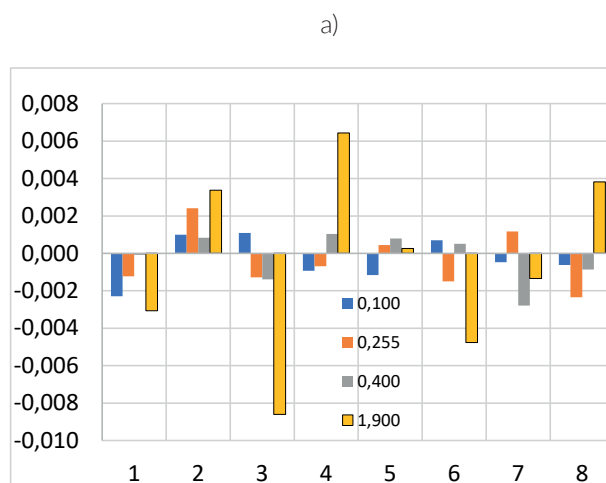
Analizator w tzw. trybie kontrolnym pozwala na odczyt wyników pomiaru do trzeciego miejsca po przecinku z obu układów pomiarowych NDIR i EC. Pozwala także na wybór rodzaju zastosowanego wzorca gazowego: wzorec suchy (etanol w sprężonym azocie), wzorec suchy z 5 % zawar-



Rys. 2. Menu trybu kontrolnego

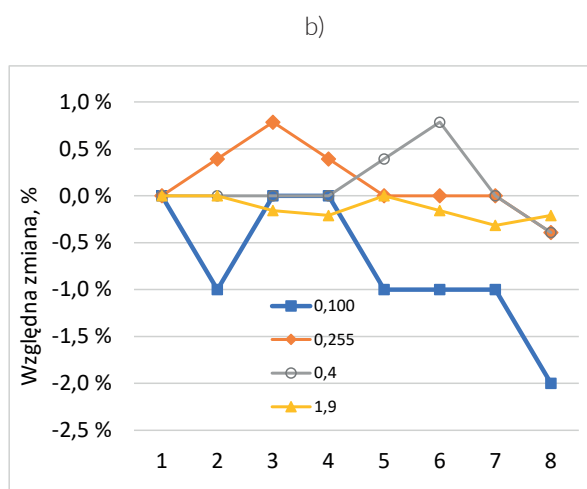
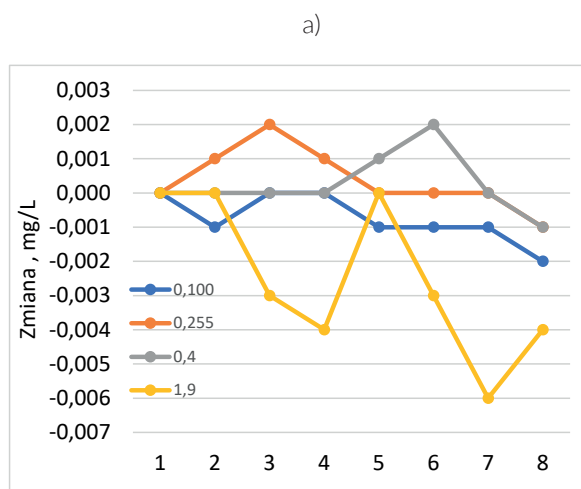
tością  $\text{CO}_2$ , wzorec wilgotny oraz wzorec wilgotny z 5 % zawartością  $\text{CO}_2$  (rys. 2). W porównaniach stosowano wzorec wilgotny bez  $\text{CO}_2$ , tj. jako gaz nośny służyło sprężone powietrze.

Stabilność obiektu porównań była monitorowana w trakcie cyklu porównań i w trakcie każdego porównania dwustronnego. Zmiana wartości odniesienia w trakcie każdego z porównań dwustronnych w cyklu była uwzględniana w wyznaczeniu wartości przypisanej i jej niepewności. Na rys. 3 przedstawiono dryf wartości odniesienia (NDIR) w trakcie każdego z porównań dwustronnych cyklu (wg kolejności chronologicznej).



Rys. 3. a) dryf w trakcie kolejnych porównań dwustronnych (mg/L), b) dryf względem niepewności wartości przypisanej  $U_{ret}$  (%)

Wielkość dryfu w każdej z rund mieści się w niepewności wartości przypisanej ( $U_{ret}$ ). Stabilność obiektu porównań, tj. wartości przypisanej w trakcie całego cyklu, przedstawiono na rys. 4.



Rys. 4. a) zmiana wartości przypisanej (odniesienia) w trakcie cyklu (mg/L),  
b) względna zmiana wartości przypisanej (odniesienia) w trakcie cyklu (%)

Dryf wartości przypisanej w trakcie cyklu nie jest istotny ze względu na sposób jej wyznaczania jako średniej z dwóch wzorcowań (przed i po wzorcowaniu wykonanym przez uczestnika). Rozstęp wartości przypisanej ( $X$ ) w kolejnych porównaniach w trakcie całego cyklu jest mniejszy niż niepewność wartości przypisanej ( $U_{ref}$ ). Dodatkowo dryf ten jest mniejszy niż 1/3 największego dopuszczalnego błędu wg OIML R126:2012, więc w pełni akceptowalny.

## Zakres porównań

Zakres porównań obejmował wzorcowanie analizatora wydechu w zakresie stężenia masowego etanolu w powietrzu w granicach do 2,00 mg/L, za pomocą czterech wzorców gazowych o stężeniach masowych etanolu ok.: 0,10 mg/L, 0,255 mg/L, 0,40 mg/L i 1,95 mg/L, wytwarzanych z wodnych wzorców etanolowych w symulatorze wydechu. Przy doborze punktów, w których wykonywane było wzorcowanie, kierowano się następującymi przesłankami:

- zakres stężeń zgodny z zakresami akredytacji laboratoriów uczestniczących: do 2,00 mg/L,
- kluczowe, z punktu widzenia wymogów prawnych, stężenia: 0,10 mg/L i 0,25 mg/L, będące progami określającymi stan po użyciu alkoholu i stan nietrzeźwości (zgodnie z art. 46 ust. 2 i 3 ustawy z dnia 26 października 1982 roku o wychowaniu w trzeźwości i przeciwdziałaniu alkoholizmowi [14] oraz z art. 115 § 16 Kodeksu karnego [15]),

Cykl porównań był realizowany na tej samej zasadzie, co programy sekwencyjne PT – obiekt badania biegłości był kolejno przekazywany do pomiarów uczestnikom, a pomiędzy nimi wracał do organizatora badań biegłości.

## Kolejność realizowanych działań

Kolejność realizowanych działań dla każdego z porównań dwustronnych określona została w „Protokole technicznym” dostarczonym uczestnikom. Przedstawiała się następująco:

- Działania realizowane przez GUM (początek porównania):
  - wzorcowanie analizatora laboratorium zgodnie z instrukcją „Wzorcowanie analizatorów wydechu” (IW1-EBA), z wykorzystaniem wzorców gazowych wytworzonych z wodnych roztworów etanolu przygotowanych metodą grawimetryczną zgodnie z instrukcją „Przygotowanie wodnych roztworów wzorcowych etanolu do wzorcowni analizatorów wydechu” (IW2-EBA);
  - przygotowywanie analizatora do odbioru przez przedstawiciela laboratorium uczestniczącego.
- Działania realizowane przez laboratorium uczestniczące:
  - osobisty odbiór analizatora z siedziby GUM. Przekazanie analizatora następowało wraz z protokołem (stanowiącym załącznik do protokołu technicznego), w którym strona przyjmująca podawała informacje o stanie przyrządu. Zgodnie z zaleceniem organizatora, zawartym w programie, warunki transportu analizatora powinny być właściwe, bezpieczne i gwarantować utrzymanie parametrów metrologicznych (stabilność). Ze względu na bezpieczeństwo wykluczono możliwość przesyłania analizatora wydechu pocztą kurierską. Transport analizatora przed i po wzorcowaniu w laboratorium uczestniczącym odbywał się z udziałem pracownika laboratorium – uczestnika porównań;
  - przygotowanie według własnych procedur wodnych roztworów wzorcowych etanolu do wytworzenia wilgotnych wzorców gazowych o stężeniach masowych etanolu podanych powyżej. Objętość przygotowanych wzorców miała zapewnić wykonanie wzorcowania oraz przekazanie do koordynatora także ok. 1 L próbek

każdego z przygotowanych wzorców i wody użytej do ich sporządzenia;

- wzorcowanie analizatora, zgodnie z własną procedurą wzorcowania, przy zachowaniu zasad określonych przez organizatora w protokole technicznym tj.:
  - użyty strumień objętości powietrza  $Q$  równy 18 L/min,
  - kolejność wzorcowania: 0,10 mg/L, 0,255 mg/L, 0,40 mg/L i 1,95 mg/L,
  - jedna poprawnie wykonana seria pomiarowa składająca się z 10 pomiarów dla każdego punktu pomiarowego,
  - w przypadku wystąpienia problemów wymagających powtórzenia serii pomiarowej dla danego stężenia należało zgłosić ten fakt organizatorowi – w przypadku dwóch laboratoriów odnotowano taki przypadek,
  - postępowanie przy wzorcowaniu zgodnie z instrukcją obsługi analizatora, stanowiącą załącznik do protokołu technicznego i przekazaną wraz z analizatorem,
  - wymiana ustnika przed każdym pomiarem (odpowiednia liczba ustników była przekazywana wraz z analizatorem);
- opracowywanie matematyczne wyników pomiarów wraz z oszacowaniem ich niepewności;
- wystawienie świadectwa wzorcowania i wypełnienie protokołu z pomiarów wykonanych w ramach porównań międzylaboratoryjnych, stanowiącego załącznik do protokołu technicznego;
- przekazanie do koordynatora:
  - analizatora (na zasadach i wraz z protokołem przekazania jak przy odbiorze),
  - próbek zastosowanych do pomiarów ciekłych wzorców etanolu (pobranych przed wykonaniem pomiarów) i wody użytej do ich sporządzenia (po ok. 1 L),
  - świadectwa wzorcowania i protokołu z pomiarów.

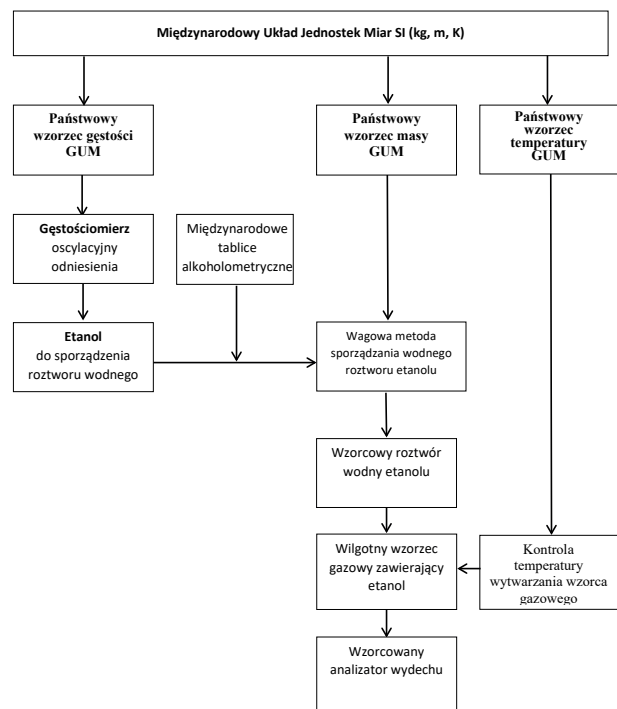
### 3. Działania realizowane w GUM (na końcu porównania):

- ponowne wzorcowanie analizatora;
- pomiary gęstości w 20 °C wzorców etanolowych  $\rho_{wz(c)}$  i wody użytej do ich sporządzenia  $\rho_w$ , przekazanych przez uczestnika;
- wyznaczenie na podstawie różnic gęstości wzorców i wody  $\Delta\rho$ , przy wykorzystaniu tablic alkoholometrycznych [16] i równania Dubowskiego [17, 18], ułamka masowego w etanolu w roztworze wodnym i stężenia masowego  $\beta$  w 34 °C w wytworzonym wzorcu gazowym;
- wyznaczenie wartości przypisanej  $X$  jako średniej z wyników wzorcowania w GUM przed i po wzorcowaniu w laboratorium uczestniczącym wraz z niepewnością  $U_{ref}$ . Takie postępowanie miało na celu ograniczenie

wpływu dryfu przyrządu na ocenę wyników uczestnika.

## Spójność pomiarowa wartości przypisanej

Wyniki wzorcowania zostały odniesione do państwowego wzorca jednostki miary masy oraz do państwowego wzorca jednostki miary temperatury, poprzez zastosowanie gazowego wzorca etanolu wytworzonego *in situ* z wodnego roztworu etanolu sporządzonego metodą grawimetryczną (rys. 5). Niepewność pomiaru została wyznaczona zgodnie z zaleceniami zawartymi w dokumencie EA-4/02 [19]. Podana wartość niepewności stanowi niepewność rozszerzoną przy prawdopodobieństwie rozszerzenia ok. 95 % i współczynnika rozszerzenia  $k = 2$ .



Rys. 5. Schemat spójności pomiarowej wyników wzorcowania w GUM

- ocena wyników porównań przeprowadzona zgodnie z normą [1], Załącznik B:
  - obliczenie różnicy:

$$D = x - X \quad (1)$$

- obliczenie statystycznego parametru oceny wyników porównań – wskaźnika  $E_n$ :

$$E_n = \frac{D}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (2)$$

gdzie:

$x$  – wynik pomiaru uzyskany przez uczestnika,  
 $X$  – wartość przypisana – wynik otrzymany przez GUM,

$U_{lab}$  – niepewność rozszerzona wyniku pomiaru uzyskanego przez uczestnika,

$U_{ref}$  – niepewność rozszerzona wartości przypisanej,

- ocena rezultatów działania uczestnika z zastosowaniem wskaźnika  $E_n$  zgodnie z następującym kryterium:

$|E_n| \leq 1$  – wynik zadowolający,

$|E_n| > 1$  – wynik niezadowolający,

- sporządzenie raportu z porównania międzylaboratoryjnego i przekazanie go uczestnikowi porównania.

Raport ILC zawierał następujące informacje:

- 1) organizator ILC,
- 2) uczestnik,
- 3) obiekt i zakres ILC,
- 4) metoda pomiarowa,
- 5) wyniki ILC (wyniki pomiarów dostarczonych próbek roztworu etanolu),
- 6) wnioski końcowe (ocena wyników uzyskanych przez uczestnika zgodnie z przyjętym kryterium).

Uczestnicy i laboratorium odniesienia w ramach wzorcowania wykonali pomiary z zastosowaniem obu układów pomiarowych: NDIR we wszystkich 4 punktach pomiarowych oraz układu EC w pierwszych 3 punktach pomiarowych (bez najwyższego stężenia). Do oceny wyników uzyskanych w trakcie niniejszych porównań użyto wyłącznie wyników z układu NDIR. Ze względu na znaczący dryf spowodowany niestabilnością czujnika EC, wyniki z tego układu podano uczestnikom w Raportach ILC tylko do celów informacyjnych i nie są przedstawione w niniejszym opracowaniu.

Oprócz Raportu ILC, otrzymywanego bezpośrednio po każdym porównaniu dwustronnym, laboratoria uczestniczące otrzymały Suplement do ILC, w którym podsumowano cały cykl porównań, co pozwoliło uczestnikom na porównanie z wynikami innych laboratoriów.

## Zestawienie i dyskusja wyników uzyskanych przez uczestników porównań

Wyniki uzyskane przez laboratoria uczestniczące w czterech punktach pomiarowych dla układu NDIR zestawiono w tab. od 1 do 4 i na rys. od 6 do 17, na których uszeregowano wyniki uczestników wg rosnącej wartości różnic  $D_i = x - X$ , gdzie  $x$  i  $X$  to odpowiednio wartość uzyskana przez uczestnika ILC i wartość przypisana w ILC. Laboratorium przypisano losowo kody – numery dwucyfrowe (ID) i we wszystkich punktach pomiarowych były one takie same. Numery te nie są związane z kolejnością uczestnictwa. Dodatkowe wskaźniki podano w tab. od 1 do 4:

- różnica względna:

$$D_{i\text{rel}} = \frac{D_i}{\beta} \quad (3)$$

gdzie:  $\beta$  – stężenie masowe etanolu we wzorcu gazowym (mg/L),

- procent dopuszczalnego błędu:

$$P_A = \frac{|D_i|}{\delta_E} 100 \% \quad (4)$$

gdzie:  $\delta_E$  – największy dopuszczalny błąd analizatora określony w zaleceniu OIML R126:2012 [18].

Wartość wskaźnika  $P_A$  nie powinna przekraczać 100%.

Na rys. od 6 do 17 przedstawiono:

- zestawienie różnic  $D_i$  wraz z niepewnością  $U_{lab}$  deklarowaną przez uczestników porównania. Obszar zaznaczony kolorem szarym odpowiada niepewności wartości przypisanej  $U_{ref}$ .
- zestawienie uzyskanych przez uczestników wartości wskaźnika  $E_n$  wraz z granicami przedziału wartości zadowolających:  $E_n = -1$  i  $E_n = 1$ ,
- zestawienie uzyskanych przez uczestników wartości wskaźnika  $P_A$ .

## Pierwszy punkt pomiarowy

W punkcie pomiarowym 0,100 mg/L wszystkie uczestniczące laboratoria uzyskały wyniki zadowolające, zgodnie z zastosowanym kryterium oceny ( $E_n \leq 1$ ) oraz wartość wskaźnika  $P_A$  poniżej 100%. Wartość średnia oraz mediana z  $D_i$  znajdują się w przedziale niepewności wartości przypisanej i są bliskie zera.

## Drugi punkt pomiarowy

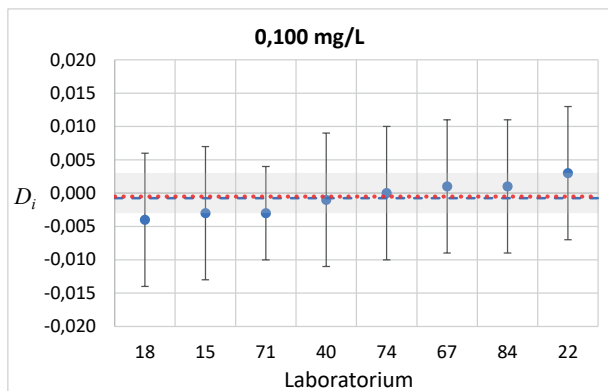
W punkcie pomiarowym 0,255 mg/L wszystkie laboratoria uczestniczące uzyskały wyniki zadowolające, zgodnie z zastosowanym kryterium oceny ( $E_n \leq 1$ ) oraz wartość wskaźnika  $P_A$  poniżej 100%. Wartość średnia z  $D_i$  leży w przedziale niepewności wartości przypisanej, ale na jego granicy, zaś mediana z  $D_i$  nieco poza tym przedziałem, choć statystycznie nie różni się od zera. Może to jednak sugerować, że w tym punkcie wartość przypisana może być nieco zawyżona, chociaż bez wpływu na wynik oceny wyników uczestników.

## Trzeci punkt pomiarowy

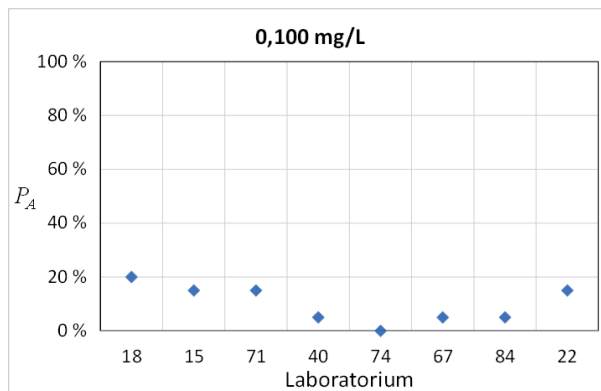
W punkcie pomiarowym 0,400 mg/L wszystkie laboratoria uczestniczące uzyskały wyniki zadowolające, zgodnie z zastosowanym kryterium oceny ( $E_n \leq 1$ ) oraz wartość wskaźnika  $P_A$  poniżej 100%. Wartość średnia oraz mediana z  $D_i$  znajduje się w przedziale niepewności wartości przypisanej.

Tab. 1. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych dla poszczególnych uczestników w punkcie pomiarowym 0,100 mg/L (układ NDIR)

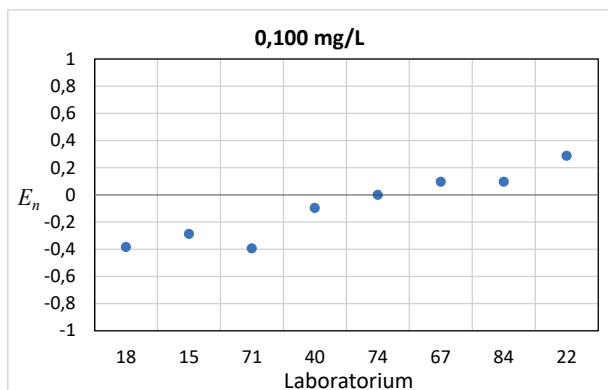
ID	Błędy wskazań analizatora wydechu				Ocena wyników uzyskanych przez uczestników			
	Laboratorium odniesienia		Laboratorium uczestniczące		$D_i$	$D_{i\text{rel}}$	$E_n$	$P_A$
	$X$	$U_{\text{ref}}$	$x$	$U_{\text{lab}}$				
	mg/L					%		%
18	-0,001	0,003	-0,005	0,010	-0,004	-4	-0,38	20
15	-0,002	0,003	-0,005	0,010	-0,003	-3	-0,29	15
71	-0,001	0,003	-0,004	0,007	-0,003	-3	-0,39	15
40	-0,002	0,003	-0,003	0,010	-0,001	-1	-0,10	5
74	-0,001	0,003	-0,001	0,010	0,000	0	0,00	0
67	-0,003	0,003	-0,002	0,010	0,001	1	0,10	5
84	-0,002	0,003	-0,001	0,010	0,001	1	0,10	5
22	-0,002	0,003	0,001	0,010	0,003	3	0,29	15
Średnia	-0,002		-0,003		-0,001	-0,8	-0,09	10
Mediana	-0,002		-0,003		-0,001	-0,5	-0,05	10
Rozstęp	0,002		0,006		0,007	-0	0,68	20



Rys. 6. Różnice  $D_i$  z niepewnością pomiaru  $U_{\text{lab}}$  deklarowaną przez uczestników: niepewność wartości przypisanej (obszar szary), wartość średnia (linia kreskowa) oraz mediana (linia punktowa) wyników uczestników dla punktu pomiarowego 0,100 mg/L



Rys. 8. Wartość wskaźnika  $P_A$  dla punktu pomiarowego 0,100 mg/L



Rys. 7. Wartość wskaźnika  $E_n$  dla punktu pomiarowego 0,100 mg/L

### Czwarty punkt pomiarowy

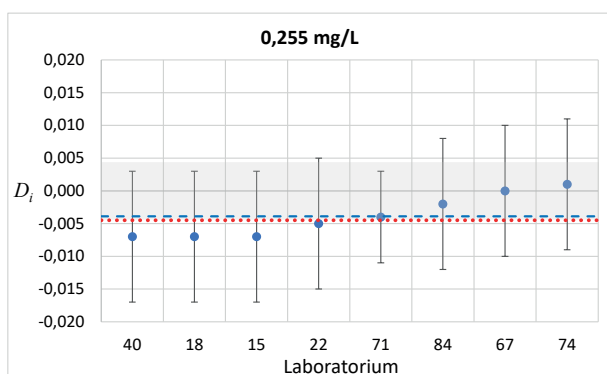
W punkcie pomiarowym 1,950 mg/L wszystkie laboratoria uczestniczące uzyskały wyniki zadowalające, zgodnie z zastosowanym kryterium oceny ( $E_n \leq 1$ ) oraz wartość wskaźnika  $P_A$  poniżej 100%. Wartość średnia oraz mediana z  $D_i$  znajdują się w przedziale niepewności wartości przypisanej i są bliskie zera.

### Wyniki pomiarów gęstości roztworów wzorcowych uczestników

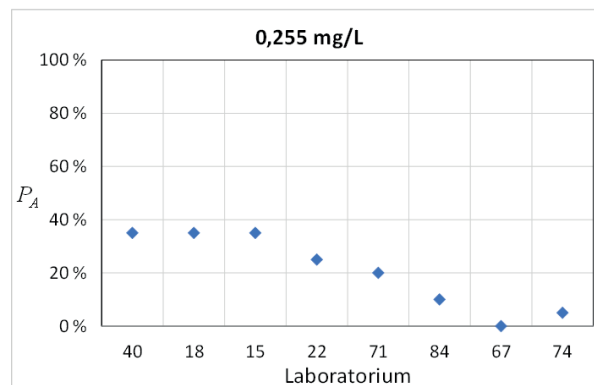
Uczestnicy dostarczyli próbki zastosowanych roztworów wzorcowych etanolu, dla których wyznaczono różnice gęstości próbek i wody użytej do ich przygotowania. Na tej podstawie obliczono ułamki masowe etanolu w roztworach ( $w$ ), zgodnie z rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 roku w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody [16]

Tab. 2. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych dla poszczególnych uczestników w punkcie pomiarowym 0,255 mg/L (układ NDIR)

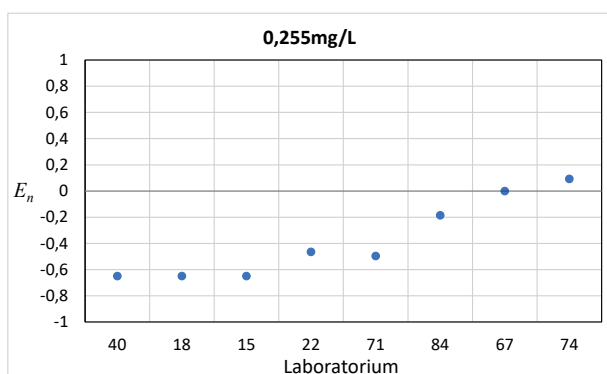
ID	Błędy wskazań analizatora wydechu				Ocena wyników uzyskanych przez uczestników			
	Laboratorium odniesienia		Laboratorium uczestniczące		$D_i$	$D_{i,rel}$	$E_n$	$P_A$
	$X$	$U_{ref}$	$x$	$U_{lab}$				
	mg/L					%		%
40	0,004	0,004	-0,003	0,010	-0,007	-1,8	-0,65	35
18	0,005	0,004	-0,002	0,010	-0,007	-1,8	-0,65	35
15	0,003	0,004	-0,004	0,010	-0,007	-1,8	-0,65	35
22	0,003	0,004	-0,002	0,010	-0,005	-1,3	-0,46	25
71	0,004	0,004	0,000	0,007	-0,004	-1,0	-0,50	20
84	0,003	0,004	0,001	0,010	-0,002	-0,5	-0,19	10
67	0,002	0,004	0,002	0,010	0,000	0,0	0,00	0
74	0,003	0,004	0,004	0,010	0,001	0,3	0,09	5
Średnia	0,003		-0,001		-0,004	-1,0	-0,38	21
Mediana	0,003		-0,001		-0,005	-1,1	-0,48	23
Rozstęp	0,003		0,008		0,008	2,0	0,74	35



Rys. 9. Różnice  $D_i$  z niepewnością pomiaru  $U_{lab}$  deklarowaną przez uczestników: niepewność wartości przypisanej (obszar szary), wartość średnia (linia kreskowa) oraz mediana (linia kropkowa) wyników uczestników dla punktu pomiarowego 0,255 mg/L



Rys. 11. Wartość wskaźnika  $P_A$  dla punktu pomiarowego 0,255 mg/L



Rys. 10. Wartość wskaźnika  $E_n$  dla punktu pomiarowego 0,255 mg/L

oraz stężenia masowe etanolu w powietrzu, będącym w równowadze z dostarczonymi próbkami w temperaturze 34,0 °C ( $\beta$ ) wg równania Dubowskiego [17, 18]. W tab. 5 i na rys. 18 przedstawiono różnice  $\Delta\beta$  między wartością  $\beta$  wyznaczoną w GUM, na podstawie różnic  $\Delta\rho$  gęstości wzorców i wody dostarczonych przez uczestnika, a wartością nominalną stężenia wzorca gazowego  $\beta_0$ :

$$\Delta\rho = \rho'_{wz(c)} - \rho_w \quad (5)$$

$$\rho_{wz(c)} = \Delta\rho + \rho_0 \quad (6)$$

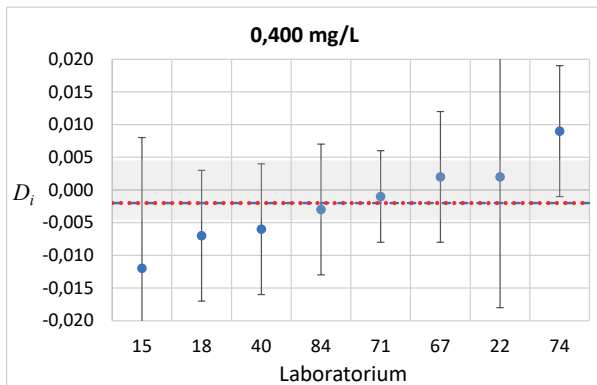
$$w = f(\rho_{wz(c)}) \quad (7)$$

$$\beta = 0,04145 w \rho_{wz(c)} e^{0,06583t} \quad (8)$$

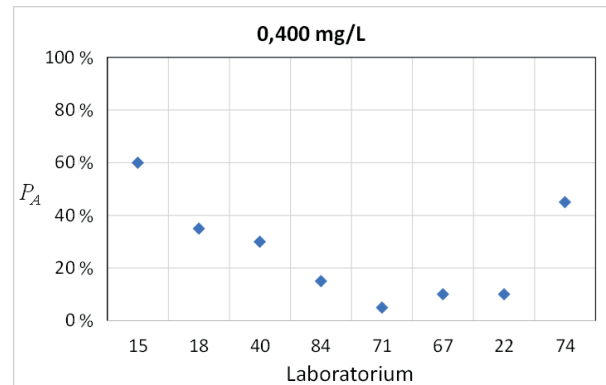


Tab. 3. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych dla poszczególnych uczestników w punkcie pomiarowym 0,400 mg/L (układ NDIR)

ID	Błędy wskazań analizatora wydechu				Ocena wyników uzyskanych przez uczestników			
	Laboratorium odniesienia		Laboratorium uczestniczące		$D_i$	$D_{i,rel}$	$E_n$	$P_A$
	$X$	$U_{ref}$	$x$	$U_{lab}$				
	mg/L					%		%
15	0,007	c	-0,005	0,020	-0,012	-3,0	-0,58	60
18	0,005	0,005	-0,002	0,010	-0,007	-1,8	-0,63	35
40	0,005	0,005	-0,001	0,010	-0,006	-1,5	-0,54	30
84	0,005	0,005	0,002	0,010	-0,003	-0,8	-0,27	15
71	0,005	0,005	0,004	0,007	-0,001	-0,3	-0,12	5
67	0,004	0,005	0,006	0,010	0,002	0,5	0,18	10
22	0,006	0,005	0,008	0,020	0,002	0,5	0,10	10
74	0,005	0,005	0,014	0,010	0,009	2,3	0,80	45
Średnia	0,005		0,003		-0,002	-0,5	-0,13	26
Mediana	0,005		0,003		-0,002	-0,5	-0,19	23
Rozstęp	0,003		0,019		0,021	5,3	1,43	55



Rys. 12. Różnice  $D_i$  z niepewnością pomiaru  $U_{lab}$  deklarowaną przez uczestników: niepewność wartości przypisanej (obszar szary), wartość średnia (linia kreskowa) oraz mediana (linia kropkowa) wyników uczestników dla punktu pomiarowego 0,400 mg/L



Rys. 14. Wartość wskaźnika  $P_A$  dla punktu pomiarowego 0,400 mg/L

$$\Delta\beta = \beta - \beta_0 \quad (9)$$

gdzie:

$\rho_0$  – wartość gęstości wody przyjęta w tablicach alkoholometrycznych,

$\rho'_{wz(e)}$  – wynik pomiaru gęstości roztworu wzorcowego uczestnika,

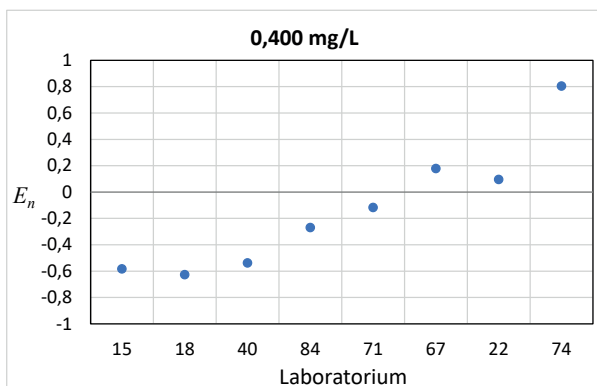
$\rho_w$  – wynik pomiaru gęstości wody użytej przez uczestnika do sporządzenia roztworów wzorcowych,

$\rho_{wz(e)}$  – wyznaczona gęstość roztworu wzorcowego uczestnika,

$w$  – ułamek masowy etanolu wyznaczony na podstawie danych z tablic alkoholometrycznych,

$t$  – temperatura generowania wzorca gazowego (34 °C).

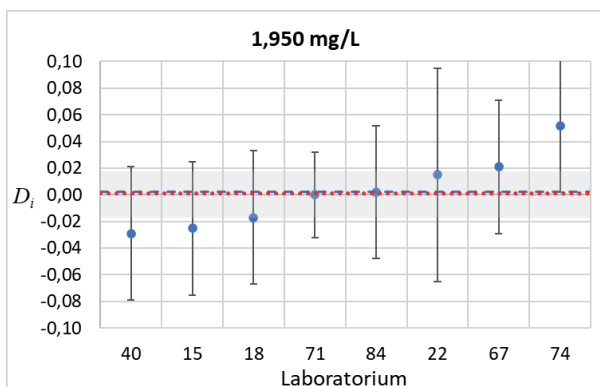
Wyniki przeprowadzonych pomiarów różnic gęstości roztworów wzorcowych etanolu i wody użytej do ich sporządzenia w odniesieniu do niepewności wyznaczonej wartości, wynoszącej od 0,004 mg/L do 0,005 mg/L, potwierdziły w większości przypadków prawidłowe sporządzenie



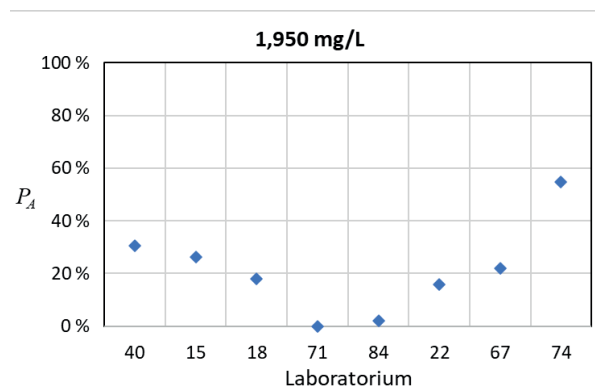
Rys. 13. Wartość wskaźnika  $E_n$  dla punktu pomiarowego 0,400 mg/L

Tab. 4. Wyniki porównań międzylaboratoryjnych dla poszczególnych uczestników w punkcie pomiarowym 1,950 mg/L (układ NDIR)

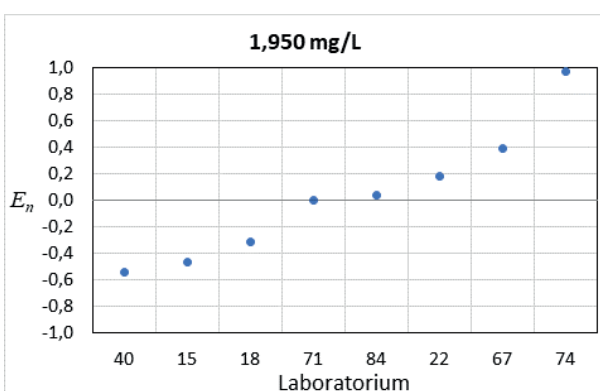
ID	Błędy wskazań analizatora wydechu				Ocena wyników uzyskanych przez uczestników			
	Laboratorium odniesienia		Laboratorium uczestniczące		$D_i$	$D_{i,rel}$	$E_n$	$P_A$
	$X$	$U_{ref}$	$x$	$U_{lab}$				
	mg/L					%		%
40	0,023	0,019	-0,006	0,050	-0,029	-1,5	-0,54	31
15	0,020	0,019	-0,005	0,050	-0,025	-1,3	-0,47	26
18	0,020	0,019	0,003	0,050	-0,017	-0,9	-0,32	18
71	0,019	0,019	0,019	0,032	0,000	0,0	0,00	0
84	0,017	0,019	0,019	0,050	0,002	0,1	0,04	2
22	0,023	0,019	0,038	0,080	0,015	0,8	0,18	16
67	0,019	0,019	0,040	0,050	0,021	1,1	0,39	22
74	0,023	0,019	0,075	0,050	0,052	2,7	0,97	55
Średnia	0,021		0,021		0,002	0,1	0,03	21
Mediana	0,020		0,020		0,001	0,1	0,02	20
Rozstęp	0,006		0,081		0,081	4,3	1,51	55



Rys. 15. Różnice  $D_i$  z niepewnością pomiaru  $U_{lab}$  deklarowaną przez uczestników: niepewność wartości przypisanej (obszar szary), wartość średnia (linia kreskowa) oraz medianą (linia kropkowa) wyników uczestników dla punktu pomiarowego 1,950 mg/L



Rys. 17. Wartość wskaźnika  $P_A$  dla punktu pomiarowego 1,950 mg/L



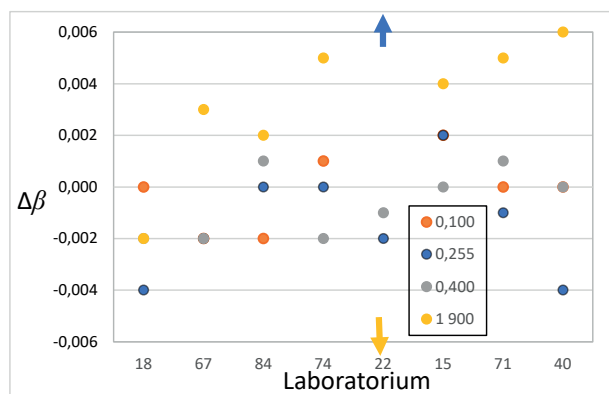
Rys. 16. Wartość wskaźnika  $E_n$  dla punktu pomiarowego 1,950 mg/L

roztworów przez laboratoria uczestniczące. Tylko w przypadku laboratorium 22 wyniki pomiarów w dwóch punktach wyraźnie odbiegają od wartości nominalnych. Wartości średnich i median  $\Delta\beta$  dla każdego z 4 stężeń są mniejsze od wartości niepewności  $U(\beta)$ . Średnie wartości średnich i median  $\Delta\beta$  z wszystkich czterech stężeń są zbliżone do zera, tj. są mniejsze od 0,001 mg/L. Ostateczna interpretacja należy do uczestników, po uwzględnieniu przez nich ewentualnych różnic między rzeczywistą zawartością etanolu w ich roztworach a wartością nominalną.

Metoda pomiarowa ma pewne ograniczenia – wymaga identycznej czystości wody w roztworach, jak i próbce wody stanowiącej odniesienie. W przypadku zanieczyszczeń wody użytej do sporządzania roztworów lub różnic czystości wody w roztworach, jak i próbce wody, pomiary różnic gęstości do wyznaczenia zawartości etanolu

Tab. 5. Różnica  $\Delta\beta$  pomiędzy stężeniem  $\beta$  obliczonym na podstawie wyniku pomiaru gęstości, a wartością nominalną wzorca gazowego  $\beta_0$  dla dostarczonych próbek roztworów etanolu

ID	18	67	84	74	22	15	71	40	Średnia	Mediana
$\beta_0$	$\Delta\beta$ / mg/L									
0,100 mg/L	0,000	-0,002	-0,002	0,001	0,010	0,002	0,000	0,000	-0,0001	0,0000
0,255 mg/L	-0,004	-0,002	0,000	0,000	-0,002	0,002	-0,001	-0,004	-0,0014	-0,0015
0,400 mg/L	-0,002	-0,002	0,001	-0,002	-0,001	0,000	0,001	0,000	-0,0006	-0,0005
1,95 mg/L	-0,002	0,003	0,002	0,005	-0,021	0,004	0,005	0,006	-0,0001	0,0000
									Średnia z czterech stężeń	-0,0005
										-0,0003



Rys. 18. Różnica  $\Delta\beta$  pomiędzy stężeniem  $\beta$  obliczonym na podstawie wyniku pomiaru gęstości, a wartością nominalną wzorca gazowego  $\beta_0$  dla dostarczonych próbek roztworów etanolu (strzałki wskazują na wartości leżące poza obszarem wykresu)

w roztworze wodnym są problematyczne i ich prawidłowa interpretacja może być niemożliwa.

## Podsumowanie

W artykule przedstawiono zasady na jakich przeprowadzono 8 dwustronnych porównań międzylaboratoryjnych w zakresie wzorcowania analizatorów wydechu w 2021 roku oraz wyniki uzyskane przez laboratoria uczestniczące, jak również informacje dodatkowe (wyniki pomiarów gęstości).

Porównania obejmowały wzorcowanie analizatora Alcotet 9510 IR+EC firmy Draeger w czterech punktach pomiarowych oraz potwierdzenie poprawności przygotowania wzorców ciekłych na podstawie pomiarów gęstości. Bezpośrednio po każdym z porównań dwustronnych uczestnik otrzymywał Raport ILC i ocenę osiągniętych rezultatów, a dodatkowo po zakończeniu całego cyklu laboratoria uczestniczące otrzymały Suplement do ILC, w którym podsumowano cały cykl porównań, co pozwala uczestnikom na porównanie swoich wyników z wynikami innych laboratoriów.

Stabilność obiektu porównań w trakcie każdego z porównań dwustronnych i w trakcie całego cyklu porównań była odpowiednia do zastosowania. Wszystkie laboratoria uczestniczące w porównaniach uzyskały wszystkie wyniki

zadowalające, czym potwierdziły deklarowaną niepewność. Uzyskały też możliwość weryfikacji i poprawienia swojej zdolności pomiarowej. Wszystkie laboratoria uczestniczące uzyskały wartość wskaźnika PA poniżej 100 %.

Wartości średnie różnic  $D_i$  wyznaczonego błędu wskaźnika analizatora leżą w granicach przedziału niepewności wartości przypisanej  $U_{ref}$  we wszystkich punktach pomiarowych. W punkcie 0,255 mg/L wartość średnia z  $D_i$  leży blisko dolnej granicy przedziału niepewności  $U_{ref}$ , a mediana z  $D_i$  jest nieco niższa od dolnej granicy przedziału niepewności  $U_{ref}$ . Statystycznie wartość średnia mediany nie różni się od wartości 0. Tym niemniej można by postawić hipotezę, że w tym punkcie wartość przypisana może być nieco zawyżona. Nie wpłynęło to jednak na ostateczny wynik oceny rezultatów osiągniętych przez uczestników porównań.

Wartości średnich i median  $\Delta\beta$  wyznaczonych na podstawie pomiarów gęstości wody i wzorców ciekłych dla wszystkich stężeń mieszczą się w granicach niepewności pomiaru gęstości w GUM i są bardzo bliskie zera. Pomiaru te dają laboratoriom wartość dodaną w postaci możliwości wykrycia poważnych błędów w przygotowaniu wzorców. Ograniczenie stanowi tu obecność i/lub niejednorodność innych zanieczyszczeń w wodzie użytej do sporządzenia wzorców ciekłych.

Szczegółowa analiza uzyskanych rezultatów powinna być przeprowadzana przez laboratoria uczestniczące także w przypadku uzyskania wyników zadowalających. To po stronie uczestnika leży wyłączna odpowiedzialność za przeprowadzenie analizy wyniku porównań, zidentyfikowanie istniejących problemów lub przewidzenie potencjalnych problemów oraz wyciągnięcie wniosków odnośnie niezbędnych działań dla zapewnienia dalszej miarodajności wyników pomiarów.

Cykl porównań zostanie powtórzony w terminie nie dłuższym niż 4 lata, w zależności od potrzeby zgłaszanej przez laboratoria.

## Bibliografia

- [1] PN-EN ISO/IEC 17043:2011 Ocena zgodności – Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości
- [2] PN-EN ISO/IEC 17025:2018 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących
- [3] PN-EN ISO/IEC 17011:2018 Ocena zgodności – Wymagania ogólne dla jednostek akredytujących prowadzących akredytację jednostek oceniających zgodność
- [4] ILAC P-9:06/2014 Polityka ILAC dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości
- [5] EA-4/18:2010 Wytyczne dotyczące poziomu i częstości uczestnictwa w badaniach biegłości
- [6] DA-05 Polityka dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości, PCA wyd. 8 z 18.06.2021
- [7] Strona internetowa: <https://gum.gov.pl/pl/uslugi/porownania-miedzylabora/452,Porownania-miedzylaboratoryjne.html>
- [8] P. Janko, R. Kordulasiński, J. Wasilewska, E. Lenard: Wzorcowanie analizatorów wydechu, Biuletyn GUM nr 3-4/2018, s. 17-26
- [9] P. Janko, R. Kordulasiński, J. Wasilewska, E. Lenard: Wodne roztwory etanolu do wzorcowania analizatorów wydechu sporządzane metodą wagową. Biuletyn GUM nr 3-4/2017, s. 17-26
- [10] EURAMET TC-MC Project 1112 (2016) Comparison on mixtures of ethanol in water-saturated air. PTB, Braunschweig, Germany <https://www.euramet.org>
- [11] R. Kordulasiński, P. Kolasiński, J. Wasilewska, E. Lenard, P. Janko, G. Ochman: Measuring facilities for testing breath analyzers in Poland. OIML Bulletin vol. LVII (2016), s. 12-15
- [12] P. Janko, R. Kordulasiński, J. Wasilewska, E. Lenard: Krajowe porównania międzylaboratoryjne w dziedzinie wzorcowania analizatorów wydechu. Biuletyn GUM nr 3-4/2016, s. 14-28
- [13] P. Janko, R. Kordulasiński, J. Wasilewska, E. Lenard: National interlaboratory comparisons in the field of breath alcohol analyzers calibration, performed in Poland, 2014–2016. Accreditation and Quality Assurance vol. 22 (2017), s. 335-345
- [14] Ustawa z dnia 26 października 1982 r. o wychowaniu w trzeźwości i przeciwdziałaniu alkoholizmowi, z póź. zm., tekst jednolity. Dz. U. z 2018 r. poz. 2137
- [15] Ustawa z dnia 6 czerwca 1997 r. Kodeks karny. Dz. U. z 1997 r. Nr 88, poz. 553 z póź. zm., tekst jednolity Dz.U. 2020 poz. 1444
- [16] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody. Dz. U. z 2006 r. Nr 106, poz. 716
- [17] K. M. Dubowski: Breath-Alcohol Simulators: Scientific Basis and Actual Performance. J. Anal. Toxicol. vol. 3 (1979), nr 5, s. 177-182
- [18] OIML R126:2012 International Recommendations. Evidential breath analyzers
- [19] EA-4/02 M: 2013 Wyznaczanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu



**Piotr Janko**

Główny metrolog w Pracowni Wzorców Fizykochemicznych Samodzielnego Laboratorium Chemii. Absolwent Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, kierunek Chemia Podstawowa i Stosowana. Dziedziny pomiarowe którymi się zajmuje w GUM: analizatory wydechu (przyrządy do pomiaru stężenia masowego alkoholu w wydychanym powietrzu) - wzorcowanie, produkcja certyfikowanych materiałów odniesienia, organizacja porównań międzylaboratoryjnych; gęstość; objętość statyczna. Główny wykonawca w GUM w projekcie EMPIR 16RPT ALCOREF "Certified forensic ethanol reference materials".