

Analiza Krzemionki w Pyłach Środowiskowych w Aspekcie Badań Biegłości

dr inż. Aleksandra Burczyk

dr Iwona Madejska

Ośrodek Badań Biegłości CLP-B LABTEST



PO CO BRAĆ UDZIAŁ W BADANIACH BIEGŁOŚCI?

WYMAGANIA NORMY PN-EN ISO/IEC 17025:2005

- Pkt. 5.9

„Laboratorium powinno mieć procedury sterowania jakością w celu monitorowania miarodajności podejmowanych badań i wzorcowań. Uzyskiwane dane powinny być zapisywane w taki sposób, aby było możliwe śledzenie kierunków ich zmian oraz, jeżeli to możliwe, powinny być stosowane techniki statystyczne w celu przeglądu wyników. Monitorowanie powinno być planowane i poddawane przeglądom, i może obejmować, nie ograniczając się do tego:

- a) regularne korzystanie z CRM i/lub wewnętrzne nadzorowanie jakości z wykorzystaniem wtórnych materiałów odniesienia;*
- b) udział w programach porównań międzylaboratoryjnych lub programach badań biegłości....;*

PO CO BRĄĆ UDZIAŁ W BADANIACH BIEGŁOŚCI?

WYMAGANIA DOKUMENTÓW PCA

- *PCA przykłada dużą wagę do uczestnictwa laboratoriów w PT/ILC. Wyniki uczestnictwa laboratoriów w PT/ILC są istotnym elementem oceny laboratoriów w procesach akredytacji i nadzoru, chociaż nie są jedynym/podstawowym kryterium wskazującym na udzielenie bądź utrzymanie akredytacji.*
- *PCA traktuje PT/ILC jako jeden z podstawowych elementów wykazania kompetencji technicznych akredytowanych laboratoriów.*
- *Laboratoria powinny mieć politykę dotyczącą uczestnictwa i wykorzystywania PT/ILC jako zewnętrznego narzędzia sterowania jakością. Polityka ta i niezbędne dyspozycje dotyczące planowania, uczestniczenia, analizy wyników, działań korygujących, działań zapobiegawczych, zapisów i ich zachowywania powinny być udokumentowane w księdze jakości i/lub procedurach działania.*

PO CO AKREDYTACJA ORGANIZATORÓW BADAŃ BIEGŁOŚCI?

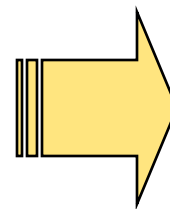
- *Laboratoria i jednostki akredytujące będą w lepszej sytuacji wykorzystując wyniki zewnętrznych programów badań biegłości jako pomoc w procesie akredytacji, jeżeli będą przeświadczone o tym, że te programy są realizowane kompetentnie i zgodnie z odpowiednimi wymaganiami. Inni użytkownicy programów badań biegłości mogą również mieć większe zaufanie, jeżeli te programy zostały niezależnie akredytowane.*
- *Zaleca się, aby organizacja odpowiedzialna za koordynację i dostarczenie programu badań biegłości zapewniała, że wszystkie zadania związane z realizacją takiego programu zostały wykonane kompetentnie, niezależnie od tego, czy były realizowane samodzielnie przez organizację koordynującą, czy też razem z podwykonawcami.
W związku z powyższym organizator badań biegłości powinien spełniać wymagania dotyczące kompetencji organizatorów programów badań biegłości i być oceniany na zgodność z odpowiednimi wytycznymi.*

Niełatwe Wymagania Normy PN-EN ISO/IEC 17043:2011

- *Projektowanie programów Badań Biegłości – Plan Badań Biegłości*
- *Badania jednorodności oraz stabilności obiektów Badania Biegłości*
- *Zapobieganie zмовie i fałszowaniu wyników*
- *Ochrona Tożsamości Uczestników*
- *Szczegółowe wytyczne dotyczące opracowania wyników badań*
- *Szczegółowe wytyczne dotyczące przygotowania obiektów Badań Biegłości
np. – przygotowanie podwójnej ilości próbek*
- *Instrukcje dla Uczestników*
- *Szczegółowe wytyczne dotyczące zawartości raportu z Badań Biegłości –
silne nastawienie na edukację Uczestników*
- *Kompetencje personelu*
- *Wybór metody i obiektu badań nastawiony na realizację celu programu*

Istotność Badań Biegłości z Zakresu Oznaczania Krystalicznych Form Krzemionki

- Ekspozycja na wysokie stężenia pyłów – jeden z najistotniejszych a jednocześnie najczęściej występujących zagrożeń dla zdrowia pracowników różnych działów gospodarki.
- Stężenia pyłów zawierających WKK zawierają się w dość szerokich granicach w zależności od stosowanych technologii, surowców i urządzeń. Dokładna liczba pracowników narażonych na działanie pyłów zawierających WKK jest trudna do określenia. W głównej mierze są to górnicy węgla i surowców skalnych, hutnicy i odlewnicy, pracownicy przemysłu ceramicznego, osoby zatrudnione przy produkcji pojazdów transportowych oraz pracownicy branży budowlanej.
- Z danych Głównego Urzędu Statystycznego wynika między innymi, że w Polsce w 2006 r. narażenie zawodowe na pył dotyczyło ponad 74 tys. pracowników, w czym 52 tys. narażonych było na działanie przemysłowych pyłów zwłókniających. Najliczniejszą grupę stanowią osoby zatrudnione w górnictwie – ich liczba przekracza 36 tys.



*Udział w programach
PT
– weryfikacja kompetencji
technicznych laboratoriów
oznaczających WKK*

ZMIANY

ZMIANA!



**metody prowadzenia
pomiarów i badań pyłów**

PN-Z-04018-04:1991:

Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości wolnej krystalicznej krzemionki.

Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe całkowitym i respirabilnym w obecności krzemianów na stanowiskach pracy metoda kolorymetryczną

PN-Z-04018-02:1991:

Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości wolnej krystalicznej krzemionki.

Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe całkowitym na stanowiskach pracy metoda spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni

PN-Z-04018-03:1991:

Ochrona czystości powietrza. Badania zawartości wolnej krystalicznej krzemionki.

Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe respirabilnym na stanowiskach pracy metoda spektrofotometrii absorpcyjnej w podczerwieni

*Przeznaczone
do wycofania*

**Nowy sposób wyrażania
oraz wartości
NDS dla krystalicznej
krzemionki**

**Krystaliczna krzemionka:
kwarc, krystobalit
- frakcja respirabilna 0,1 mg/m³**

Analizyiczne Konsekwencje Zmiany NDS dla Krystalicznej Krzemionki

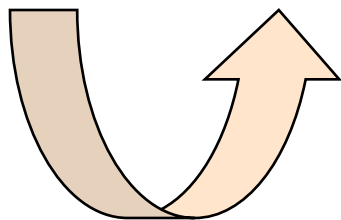
Obecnie

Pył całkowity

Oznaczanie wolnej krystalicznej krzemionki w pyłe całkowitym i respirabilnym w obecności krzemianów na stanowiskach pracy metodą kolorymetryczną

Suma wszystkich form krystalicznych

Metoda sprawdza się tylko w przypadku analiz pyłu całkowitego - minimalna masa próbki 4 mg



Po zmianie NDS

Fracja respirabilna pyłu

Metody z użyciem: spektrometrii
•w podczerwieni (FT-IR)
•lub dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD)

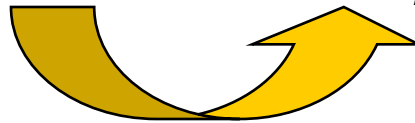
Oddzielne oznaczanie dwóch głównych form krystalicznej krzemionki – kwarcu i krystalobalitu

Zakres Badań oraz Zastosowane Urządzenia Pomiarowe

<i>PARAMETR</i>	<i>METODA</i>	<i>URZĄDZENIE</i>
<i>Zawartość wolnej krystalicznej krzemionki -</i> WKK	PN-Z-04018-02:1991 PN-Z-04018-03:1991 PN-Z-04018-04:1991 Własna procedura badawcza	Spektrofotometr UV-VIS: -SPECOL 11; - AQUAMATE PLUS; - DR – 2800; - VARIAN CARY 50; Spektrofotometr FT IR: -SPECTRUM RX I PERKIN ELMER; -SPECTRUM Two PERKIN ELMER;

Wybór oraz Przygotowanie Obiektów Badań Biegłości

norma PN-EN ISO/IEC 17043:2011 pkt. 4.4.2



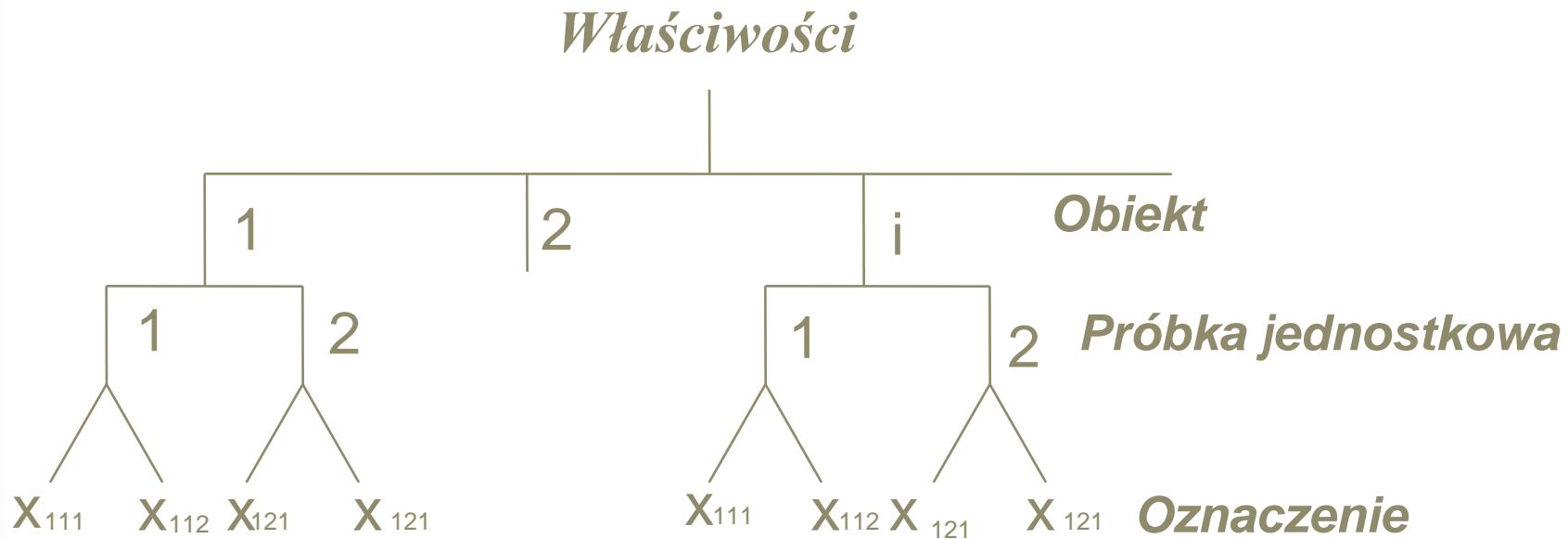
Objektami badań porównawczych były 3 próbki pyłu, o różnej zawartości wolnej krystalicznej krzemionki (obiekt badań A,B,C). Przygotowanie materiału podstawowego do badań polegało na:

- wysuszeniu pyłu do stałej masy w temperaturze $55\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$
- wstępnym przesianiu materiału przez sito o wymiarach oczek $200\text{ }\mu\text{m}$ (ziarna o średnicy powyżej $200\text{ }\mu\text{m}$ były odrzucane)
- roztarciu suchego materiału w planetarnym młynku kulowym
- frakcjonowaniu uzyskanego pyłu za pomocą zestawu sit: $63\text{ }\mu\text{m}$ i $36\text{ }\mu\text{m}$.

Na materiał do badań PT wybrano frakcję, która przeszła przez sito o wymiarach oczek $36\text{ }\mu\text{m}$. Przygotowany w ten sposób materiał do badań, po dokładnym wymieszaniu podzielono na porcje o masie równej około 5g każda i odpowiednio zakodowano. Z 8 losowo wybranych, zakodowanych próbek pobrano porcje materiału do oceny jednorodności oraz stabilności obiektów badań. Następnie próbki do badań porównawczych odpowiednio zapakowano i dostarczono Uczestnikom.

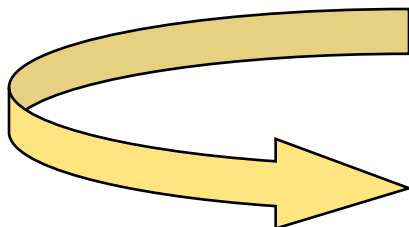
Badania Jednorodności oraz Stabilności Obiektów Badania Biegłości

- *Oszacowanie jednorodności obiektów do badań przeprowadzono na podstawie analizy wariancji Anova wyników oznaczania zawartości WKK w próbkach jednostkowych pobranych według dwuetapowego planu eksperymentu gniazdowego (ISO/IEC 35) Analiza dwuetapowego planu eksperymentu gniazdowego*



Badania Jednorodności oraz Stabilności Objektów Badania Biegłości

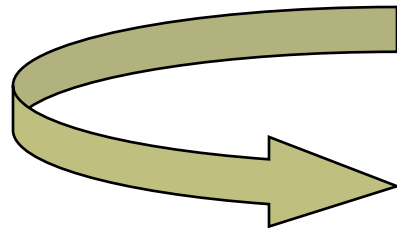
Objekt Badań A		
	3,8; 4,6; 3,7; 3,8;	
	4,1; 3,5; 3,6; 3,3;	
	3,6; 3,8; 4,1; 4,2;	
	4,0; 4,1; 4,3; 3,5;	
	3,5; 4,3; 3,8; 4,3;	
	3,5; 3,8; 4,9; 4,5;	
	5,1; 5,3; 4,8; 4,3;	
	4,2; 4,1; 4,6; 3,4;	
Rodzaj testu	$F_{2/3}$	$F_{1/2}$
Wartość krytyczna	3,5	2,59
Wartość statystyki	1,95	1,81



norma PN-EN ISO/IEC 17043:2011 pkt. 4.4.3

Badania Jednorodności oraz Stabilności Objektów Badania Biegłości

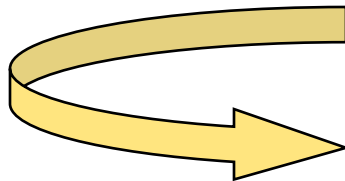
Objekt Badań B		
	79,1; 75,3; 83,6; 84,2;	
	86,0; 83,1; 78,6; 81,5;	
	84,9; 77,2; 85,9; 76,6;	
	83,3; 80,2; 78,6; 83,4;	
	79,0; 82,3; 83,5; 78,6;	
	79,8; 88,6; 73,0; 74,9;	
	81,4; 86,5; 79,9; 82,4;	
	82,1; 88,7; 77,5; 75,4;	
Rodzaj testu	$F_{2/3}$	$F_{1/2}$
Wartość krytyczna	3,5	2,59
Wartość statystyki	0,14	2,55



norma PN-EN ISO/IEC 17043:2011 pkt. 4.4.3

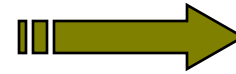
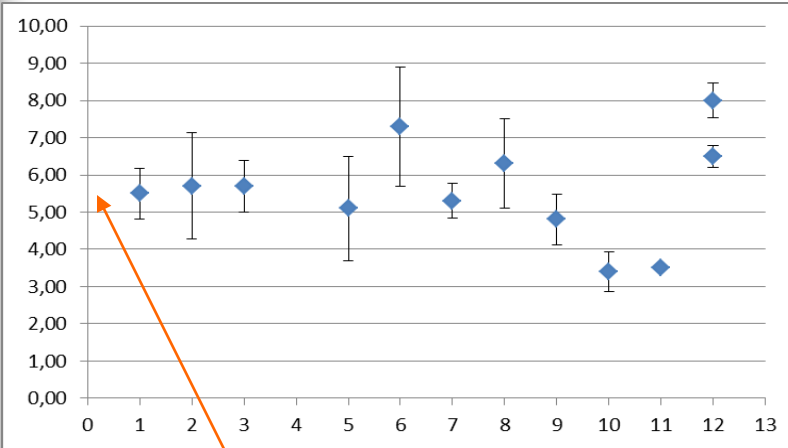
Badania Jednorodności oraz Stabilności Obiektów Badania Biegłości

Obiekt Badań C		
	25,1; 19,0; 18,8; 16,1;	
	19,9; 27,6; 19,7; 25,1;	
	24,8; 20,8; 18,9; 13,5;	
	20,6; 18,9; 12,8; 19,0;	
	15,9; 20,1; 19,1; 19,8;	
	17,8; 17,3; 17,1; 16,5;	
	15,6; 18,4; 20,1; 15,8;	
	17,4; 16,8; 16,6; 18,8;	
Rodzaj testu	$F_{2/3}$	$F_{1/2}$
Wartość krytyczna	3,5	2,59
Wartość statystyki	1,44	1,26



norma PN-EN ISO/IEC 17043:2011 pkt. 4.4.3

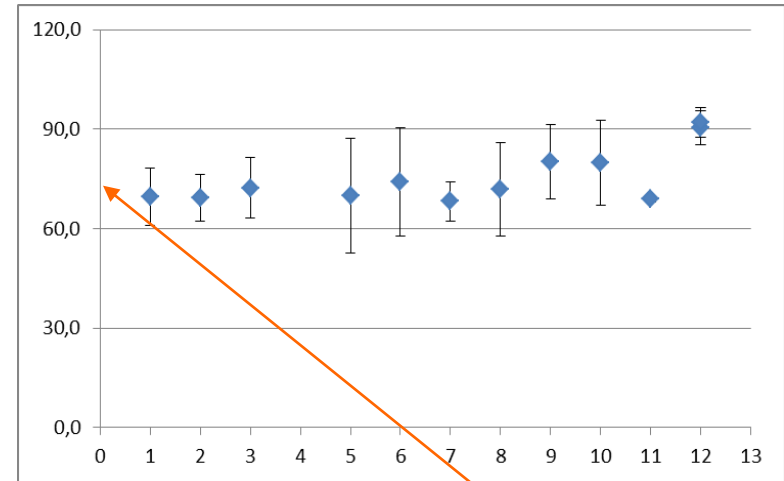
Omówienie Wyników



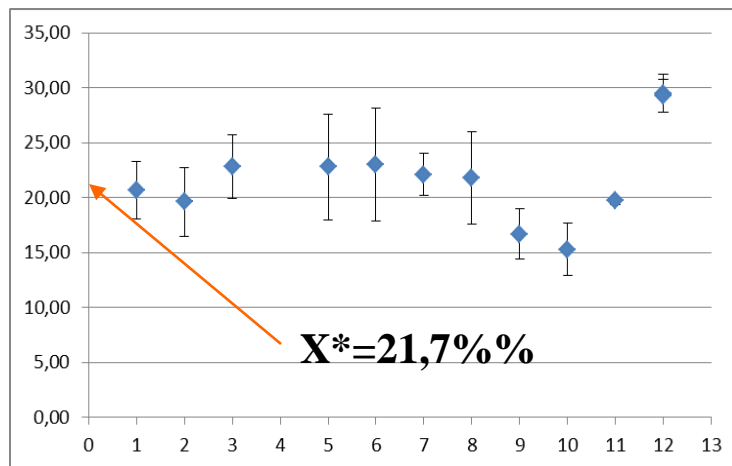
Obiekt Badań A

$X^*=5,6\%$

Obiekt Badań B



$X^*=73,1\%$



$X^*=21,7\% \%$



Obiekt Badań C

Omówienie Wyników

norma PN-EN ISO/IEC 17043:2011 annex B oraz

norma ISO 13528:2005 „Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons”,

stosując odporny (mocny) algorytm szacowania średniej i odchylenia standardowego (Annex C – Robust analysis, pkt. C1.).



<i>Parametr</i>	<i>Wartość przypisana [X*]</i>	<i>Niepewność rozszerzona pomiaru [U]</i>	<i>Odchylenie standardowe dla oceny biegłości [σ]</i>	<i>Niepewność standardowa wartości przypisanej [μ_i]</i>
WKK[%]	OBIEKT BADAŃ A			
	5,6	2,5	1,25	0,45
	OBIEKT BADAŃ B			
	73,1	9,5	4,73	1,71
	OBIEKT BADAŃ C			
	21,7	5,9	2,95	1,07

Eksperyment sprawdzenia jednorodności próbek według ISO 13528:2005:

1. Przygotować i opakować odpowiednią liczbę próbek;
2. Wybrać losowo g próbek ($g \geq 10$) spośród opakowanych i przygotowanych do rozesłania obiektów badań;
3. Przygotować dwie porcje z każdej wybranej do eksperymentu próbki;
4. Wykonać pomiary $2g$ porcji w przypadkowej kolejności w warunkach powtarzalności;
5. Obliczyć międzypróbkowe odchylenie standardowe, według wzoru:

$$s_s = \sqrt{s_x^2 - (s_w^2 / 2)}$$

gdzie:

$$s_w = \sqrt{\left(\sum_{t=1}^g w_t^2 \right) / (2g)} \quad \text{Odchylenie standardowe wewnątrz próbek}$$

$$s_x = \sqrt{\left(\sum_{t=1}^g (\bar{x}_t - \bar{x})^2 \right) / (g-1)} \quad \text{Odchylenie standardowe średnich próbek}$$

$$w_t = |x_{t1} - x_{t2}|, \quad \bar{x}_t = (x_{t1} + x_{t2}) / 2, \quad \bar{x} = \left(\sum_{t=1}^g \bar{x}_t \right) / g$$

x_{tk} – wynik dla t -tej próbki ($t = 1, \dots, g$) i k -tej porcji ($k = 1, 2$).

Badania Jednorodności oraz Stabilności Objektów Badania Biegłości

Uwzględniamy w ocenie wyników

Kryterium jednorodności

$$S_s \leq 0,3\sigma$$

Dla obiektu badań A wartość $S_s=0,42$

Dla obiektu badań B wartość $S_s=1,5$

Dla obiektu badań C wartość $S_s=3,14$



Kryterium stabilności

$$|x - y| \leq 0,3\hat{\sigma}$$

Dla obiektu badań A uzyskano:
 $0,28[\%]<0,38[\%]$

Dla obiektu badań B uzyskano:
 $1,2[\%]<1,4[\%]$

Dla obiektu badań B uzyskano:
 $0,8[\%]<0,9[\%]$

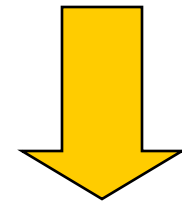


Ocena Rezultatów Działania Uczestników

Numer Uczestnika	Obiekt A	Obiekt B	Obiekt C
1	-0,1	-0,7	-0,2
2	0,1	-0,7	-0,5
3	0,1	-0,2	0,2
5	-0,4	-0,6	0,2
6	1,2	0,2	0,3
7	-0,2	-0,9	0,1
8	0,5	-0,3	0,0
9	-0,6	1,3	-1,1
10	-1,6	1,3	-1,4
11	-1,5	-0,8	-0,4
12	1,7	<u>3,3</u>	1,8
12	0,6	<u>3,6</u>	1,7

$$z' = \frac{X_{(1...X)} - X^*}{\sqrt{\sigma^2_{zł.} + u^2_x}}$$

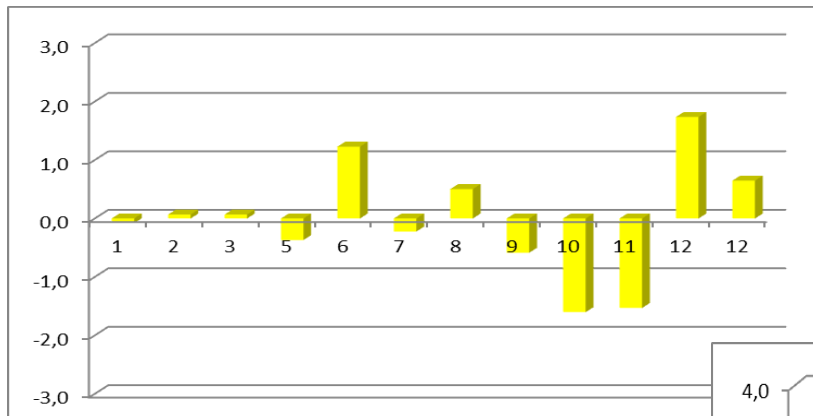
$$\sigma_{zł.} = \sqrt{\sigma^2 + S^2_s}$$



Uwzględnienie
efektu niejednorodności
obiektów badań biegłości

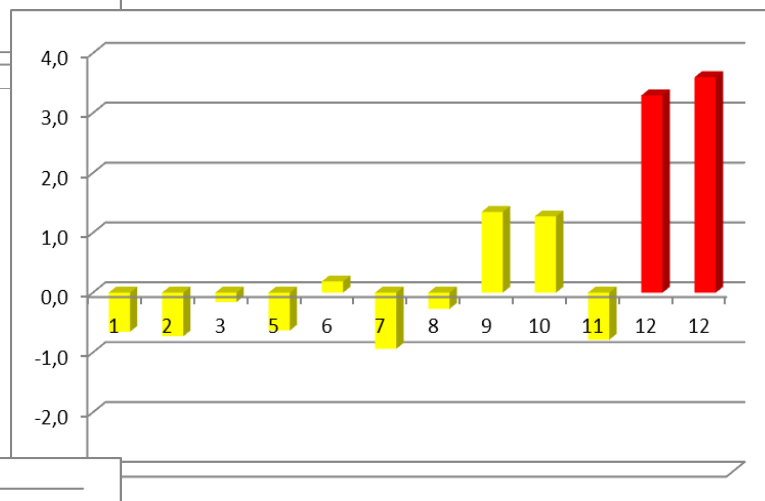
SPEKTROFOTOMETR FT IR
PN-Z-04018-02:1991
PN-Z-04018-03:1991

Ocena Rezultatów Działania Uczestników

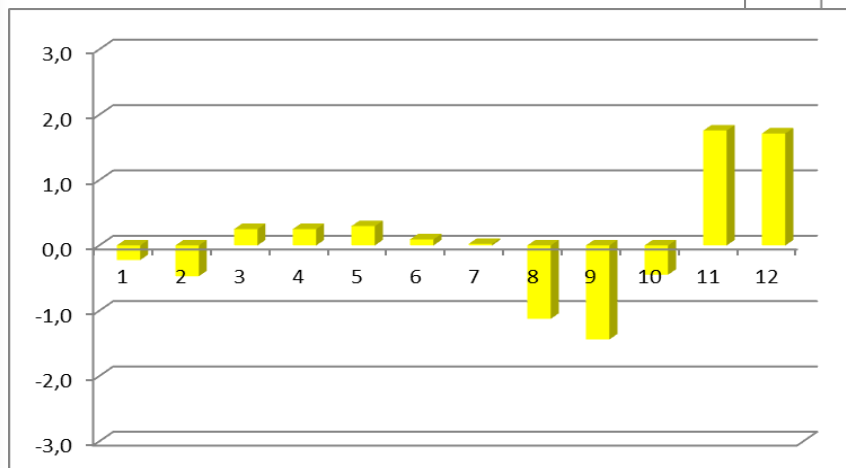


Obiekt Badań C

Obiekt Badań B



Obiekt Badań C

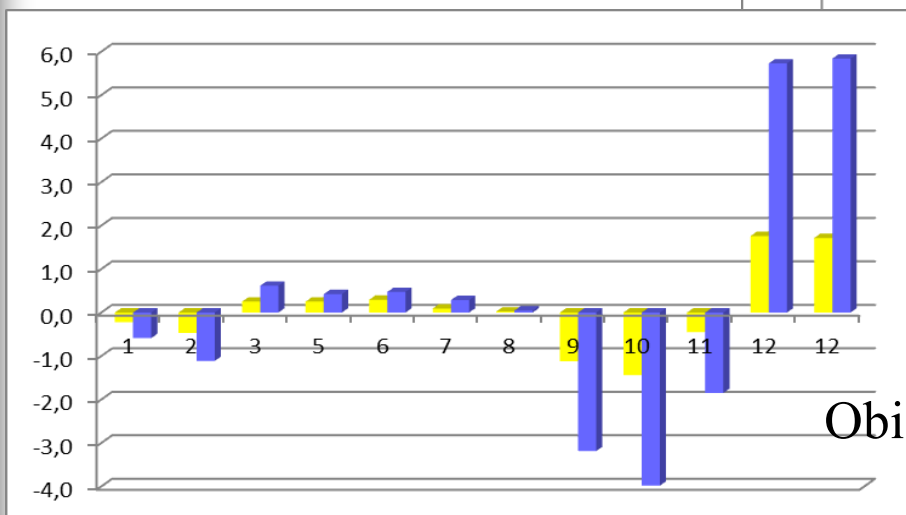
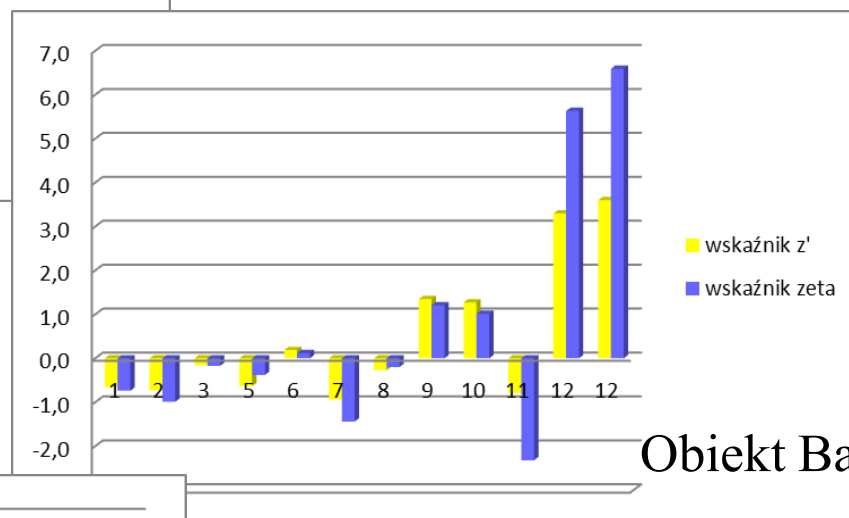
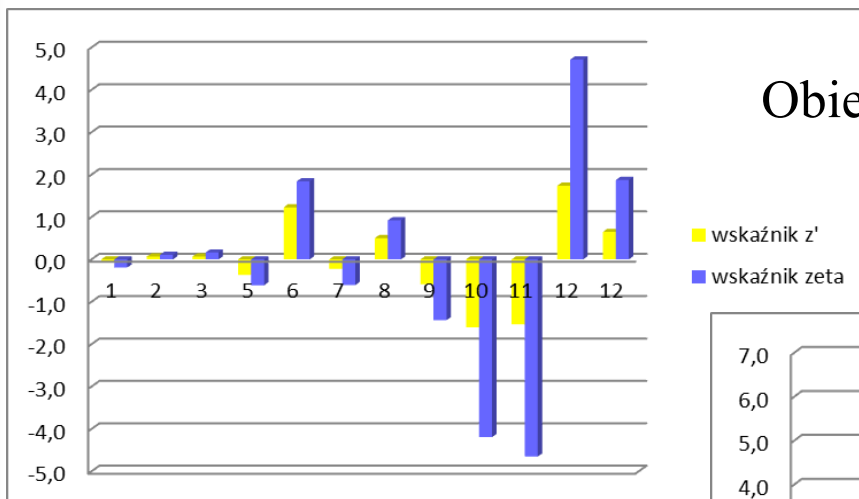


Ocena Rezultatów Działania Uczestników

Numer Uczestnika	Obiekt A	Obiekt B	Obiekt C
1	-0,2	-0,7	-0,6
2	0,1	-1,0	-1,1
3	0,2	-0,2	0,6
5	-0,6	-0,4	0,4
6	1,8	0,1	0,5
7	-0,6	-1,4	0,3
8	0,9	-0,2	0,0
9	-1,4	1,2	<u>-3,2</u>
10	<u>-4,2</u>	1,0	<u>-4,0</u>
11	<u>-4,7</u>	-2,3	-1,9
12	<u>4,7</u>	<u>5,6</u>	<u>5,7</u>
12	1,9	<u>6,6</u>	<u>5,8</u>

$$\xi = \frac{X_{(1...X)} - X^*}{\sqrt{u_{lab}^2 + u_x^2}}$$

Ocena Rezultatów Działania Uczestników



Zapobieganie Zmowie i Fałszowaniu Wyników – Potwierdzenie przez Niezależne Laboratorium

<i>Obiekt Badań</i>	<i>% m/m SiO₂</i>	<i>Metoda Badawcza</i>	<i>Względna niepewność standardowa metody</i>
<i>Obiekt Badań A</i>	5,52	Analizę pyłów wykonano na spektrofotometrze FTIR 1725X firmy Perkin Elmer	7,80%
<i>Obiekt Badań B</i>	83,13		
<i>Obiekt Badań C</i>	24,74		

OPINIA – PRÓBKJI JEDNORODNE,
STĘŻENIA DOBRANE PERFEKCYJNIE.

Raport z Badań Biegłości

- a) *nazwa i dane kontaktowe organizatora badania biegłości;*
- b) *nazwa i dane kontaktowe koordynatora programu;*
- c) *nazwiska, funkcje i podpisy lub inna równoważna identyfikacja osób autoryzujących sprawozdanie;*
- d) *wskazanie działań, które były podzlecane przez organizatora badania biegłości;*
- e) *data wydania i status sprawozdania (np.: wstępny, pośredni lub końcowy) ;*
- f) *liczba stron i wyraźna identyfikacja końca sprawozdania;*
- g) *oświadczenie dotyczące stopnia poufności wyników;*
- h) *numer sprawozdania i jednoznaczna identyfikacja programu;*
- i) *dokładny opis wykorzystywanych obiektów badania biegłości, łącznie ze szczegółami dotyczącymi przygotowywania obiektów badania biegłości i badania jednorodności i stabilności;*
- j) *wyniki uczestników;*
- k) *dane statystyczne oraz podsumowanie, łącznie z wartościami przypisanymi i zakresem wyników akceptowalnych oraz prezentacją graficzną*
- l) *procedury stosowane do wyznaczania każdej wartości przypisanej;*
- m) *szczególne dotyczące spójności pomiarowej i niepewności pomiaru każdej wartości przypisanej;*
- n) *procedury wykorzystywane w celu wyznaczania odchylenia standardowego dla oceny biegłości lub inne kryteria oceny;*
- o) *wartości przypisane i zestawienia statystyczne dla metod/procedur badań stosowanych przez każdą grupę uczestników (jeśli różne metody były stosowane przez różnych uczestników);*
- p) *komentarz organizatora i doradców technicznych dotyczących osiągniętych rezultatów działania uczestników;*
- q) *informacja o projekcie i wdrożeniu programu badania biegłości;*
- r) *procedury wykorzystywane do statystycznej analizy danych;*
- s) *wskazówki dotyczące interpretacji analizy statystycznej oraz*
- t) *komentarze i zalecenia, wynikające z rezultatów danej rundy badania biegłości;*

LITERATURA

- **PN-EN ISO/IEC 17025:2005 "Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących"**
- **DA-05 „Polityka Polskiego Centrum Akredytacji dotycząca wykorzystywania badań biegłości / porównań międzylaboratoryjnych w procesach akredytacji i nadzoru laboratoriów” wyd. 5 z dnia 17.11.2011**
- **ILAC-P9:11/2010 „Polityka ILAC dotycząca uczestnictwa w badaniach biegłości”**
- **EA-4/18:2010 „Wytyczne dotyczące poziomu i częstości uczestnictwa w badaniach biegłości”**
- **PN-EN ISO/IEC 17043:2011 „Ocena zgodności – Ogólne wymagania dotyczące badania biegłości”**
- **DAPT-01 „Akredytacja organizatorów badań biegłości. Wymagania szczegółowe” wyd.3 z dnia 04.08.2011**
- **ISO 13528:2005 „ Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons”**
- **Zharmonizowany Protokół IUPAC dotyczący PT z 2006 roku „The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories (IUPAC Technical Report).**
- **Medycyna Pracy 2008, 59(3):203-213 „Narażenie Pracowników Wybranych Gałęzi Gospodarki na Pyły – Wykorzystanie Elektronicznej Ogólnopolskiej Bazy Danych”**