

## Szacowanie niepewności metody analitycznej w praktyce eksperta kryminalistyki



Celem analizy różnych materiałów jest uzyskanie wiarygodnego wyniku. Aby to osiągnąć, metoda analizy musi być dobrze opracowana i sprawdzona. Do niedawna, a w niektórych laboratoriach nadal, w dalszym ciągu podaje się wynik analizy jako wartość  $X$  bez określenia odchylenia standardowego bądź przedziału ufności, czyli zakresu wartości, w jakim może znajdować się  $X$  z określonym prawdopodobieństwem. Wprawdzie bardzo często wraz z wynikiem podaje się odchylenie standardowe, lecz najczęściej jest to precyzja aparatu, czyli zgodność wyników otrzymanych w tych samych warunkach. Należy zaznaczyć, że nowoczesne urządzenia analityczne umożliwiają otrzymanie wyniku z precyzją nawet  $<1\%$ . Czy to oznacza, że wartość stężenia składnika w próbce oznaczana jest z precyzją  $1\%$ ? Nie. Na precyzję oznaczenia wpływa nie tylko precyzja aparatu, ale precyzja całego toku przygotowania próbki i uzyskania wyniku analitycznego.

Wynik i precyzja oznaczenia obejmuje całość procesu analitycznego, poczynając od etapu pobrania próbki, rozdrobnienia, ujednorodnienia (homogenizacji) i przeprowadzenia jej do roztworu, oddzielenia lub maskowania interferentów, oddzielenia analitów i ostateczny pomiar stężenia analitu [1]. Należy więc zastanowić się, co tak naprawdę wpływa na precyzję i dokładność (czyli zgodność wyniku otrzymanego z wartością prawdziwą, wyrażana jako odzysk procentowy) uzyskanego wyniku oraz jak oszacować jego niepewność. Jest to problem niezwykle waż-

ny w ilościowej analizie kryminalistycznej, gdzie jakość wyników analitycznych ma bardzo duże konsekwencje. Na przykład, przy oznaczaniu THC w próbkach konopi bardzo ważna jest określona granica jego zawartości równa  $0,20\%$  w suchej masie. Gdy w próbce oznaczono THC i uzyskano wartość  $0,21\%$ , to byłoby to dużą nieścisłością podawanie wyniku analizy jako  $0,21\%$ . Nie jest możliwe oznaczenie składnika ze stuprocentową precyzją. Należy wziąć pod uwagę precyzję przygotowania próbki (niepewność kolb, pipet itp.), roztworów kalibracyjnych (niepewność kolb, pipet, wzorca wyjściowego) oraz precyzję aparatu. Te wszystkie składniki powodują, że niepewność wyniku na pewno jest istotna. Oczywiście komplikuje to interpretację wyniku. Podanie  $0,21\%$  zawartości THC ułatwia interpretację prawa w sądzie (zawartość THC powyżej  $0,20\%$ ) niż podanie wyniku jako  $0,21 \pm 0,02\%$ . Taki wynik obejmuje wartość graniczną  $0,20\%$  i trudno jest określić, czy w próbce jest  $0,19\%$  czy  $0,23\%$ . Mimo tych trudności należy wziąć pod uwagę, że nawet nowoczesne metody analityczne mają swoje ograniczenia. Należy dążyć do zmniejszenia wartości niepewności wyniku, mając na uwadze, że nigdy nie uda się jej zmniejszyć do zera. Celem prowadzonych badań opisanych w artykule jest podanie metody szacowania niepewności wyniku na przykładzie oznaczania pierwiastków techniką ICP-OES. Należy zaznaczyć, że szacowanie wyniku jest analogiczne we wszystkich technikach analitycznych. Artykuł może być więc

pomocny szerokiej grupie analityków, nie tylko związanych z wyznaczaniem składu pierwiastkowego.

### Podstawy teoretyczne szacowania niepewności wyniku

#### Szacowanie niepewności typu A i B

Wynik pomiaru jest tylko przybliżeniem wartości prawdziwej, dlatego będzie on dopiero wtedy kompletny, gdy podamy go wraz z wartością jego niepewności (parametr związany z wynikiem pomiaru, który charakteryzuje rozrzut wartości przypisanych analitowi) [2]. Na niepewność wyniku składają się różnorodne składniki, które można podzielić na dwie grupy w zależności od metody ich wyznaczania:

**TYP A** – uzyskane metodami statystycznymi;

**TYP B** – uzyskane innymi metodami.

Szacowanie niepewności standardowej na podstawie analizy statystycznej wielu wyników nazywane jest szacowaniem niepewności typu A. Składnik niepewności w kategorii A jest reprezentowany przez statystycznie wyznaczone odchylenie standardowe  $S_d$ , obliczone z tych wyników.

Dla takiego składnika standardowa niepewność  $u_j$ , równa jest odchyleniu standardowemu ( $u_j = S_d$ ).

Przykładem może być oszacowanie niepewności spektrometru ICP-OES. W tym celu wykonano 10-krotny pomiar stężenia analitu (wykonano oznaczanie cynku w próbce kono-

pi). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1**

**Wyniki oznaczenia cynku  
w próbce konopi**  
*Results of zinc determination  
in cannabis sample*

| Pomiar    | Wynik [mg/l] |
|-----------|--------------|
| 1         | 1,85         |
| 2         | 1,86         |
| 3         | 1,84         |
| 4         | 1,85         |
| 5         | 1,85         |
| 6         | 1,87         |
| 7         | 1,84         |
| 8         | 1,86         |
| 9         | 1,85         |
| 10        | 1,87         |
| $\bar{x}$ | 1,85         |
| Sd        | 0,01         |

Odchylenie standardowe Sd obliczono według wzoru:

$$Sd = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}}$$

gdzie:

$n$  – liczba pomiarów,  
 $x$  – wartość wyniku.

Wynik podany jest jako:  $x \pm Sd$  (wartość średnia  $\pm$  niepewność standardowa). Zatem wynik oznaczania cynku uwzględniając tylko precyzję aparatu wynosi  $1,85 \pm 0,01$  mg/l.

Szacowanie niepewności typu B zazwyczaj jest oparte na wiedzy naukowej, dostępnych informacjach, które mogą obejmować:

- wcześniejsze wyniki pomiarów,
- doświadczenie lub ogólną wiedzę na temat zachowania i właściwości próbek oraz aparatu,
- specyfikacje producenta,
- dane dostarczone w dokumentach kalibracji,
- niepewności dostarczone przez producenta wraz z wartościami certyfikowanymi zawartości analitu w próbce.

Do szacowania niepewności typu B niezbędna jest wiedza na temat podstawowych rozkładów prawdopodobieństwa i sposobów ich stosowania w analizie danych. Na przykład, kolba miarowa w swoim certyfikacie ma podaną objętość  $25 \pm 0,2$  ml. Nie jest jednak podany poziom ufności (czyli prawdopodobieństwo, z jakim ta wartość została wyznaczona). Należy więc założyć, że prawdopodobieństwo wystąpienia objętości w zakresie  $24,8 \div 25,2$  ml jest równe, czyli w tym przypadku przyjmuje się prostokątny rozkład prawdopodobieństwa (ryc. 1). Dla tego typu rozkładu niepewność standardową ( $u_i$ ) podaje się, jako:

$$u_i = \frac{Sd}{\sqrt{3}}$$

W omawianym przykładzie

$$u_i = \frac{0,2}{\sqrt{3}} = 0,11$$

czyli objętość kolby wraz z niepewnością wyniesie  $25 \pm 0,11$  ml.

Jeżeli natomiast z pomiarów grawimetrycznych objętości kolby wynika, że większość wyznaczonych wartości jest prawie równa wartości 25,0 ml, to należy przyjąć trójkątny rozkład prawdopodobieństwa (ryc. 2). Oznacza to, że wartości te są bardziej prawdopodobne niż wartości skrajne, tj. 24,8 i 25,2 ml. Przy zastosowaniu tego rozkładu prawdopodobieństwa wartość niepewności wyniesie:

$$u_i = \frac{Sd}{\sqrt{6}}$$

W omawianym przykładzie

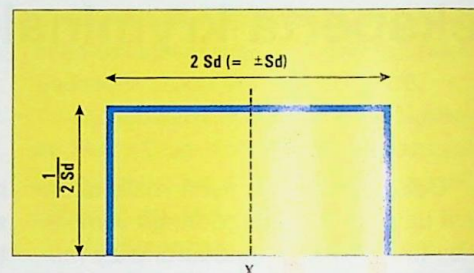
$$u_i = \frac{0,2}{\sqrt{6}} = 0,08$$

czyli objętość kolby wraz z niepewnością wyniesie  $25 \pm 0,08$  ml.

Porównując te dwa przykłady wiadać wyraźnie, że uzyskanie dodatkowych informacji na temat układu umożliwiło zmniejszenie wartości niepewności uzyskanego wyniku

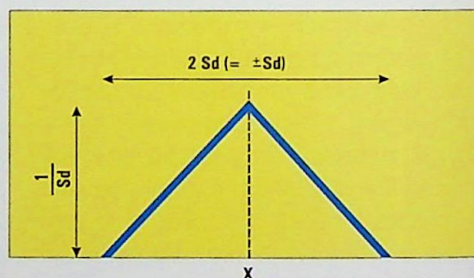
(wartość niepewności 0,11 w pierwszym i 0,08 w drugim przykładzie).

W przypadku gdy podanemu przedziałowi ufności towarzyszy dodatkowo poziom ufności ( $p\%$ ), czyli **wynik  $\pm Sd$  przy  $p\%$** , należy spodziewać się, że wyniki podlegają normalnemu rozkładowi prawdopodobieństwa

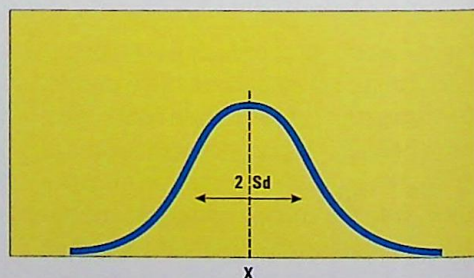


Ryc. 1. Prostokątny rozkład prawdopodobieństwa  
Fig. 1. Rectangular distribution of probability

(ryc. 3). Wtedy, aby uzyskać wartość niepewności standardowej, należy odchylenie standardowe podzielić przez odpowiednią wartość procentowego wskaźnika rozkładu normalnego dla danego poziomu ufności. Na przykład, specyfikacja wagi podaje jej precyzję jako  $\pm 0,2$  mg, przy pozio-



Ryc. 2. Trójkątny rozkład prawdopodobieństwa  
Fig. 2. Triangular distribution of probability



Ryc. 3. Normalny rozkład prawdopodobieństwa  
Fig. 3. Regular distribution of probability

mie ufności 95%. Z tabel statystycznych rozkładu normalnego dla poziomu ufności 95% wartość wskaźnika wynosi 1,96. Należy więc wartość od-

chylenia standardowego wagi podzielić przez odczytaną wartość. W ten sposób uzyskuje się wynik niepewności:

$$u_i = \frac{0,2}{1,96} = 0,1 \text{ mg [3]}$$

#### Etapy procesu szacowania niepewności pomiaru

Szacowanie niepewności [3] jest proste, gdy analityk dobrze zna swój aparat i potrafi zidentyfikować parametry, które wpływają na niepewność pomiaru. Proces szacowania niepew-

ności można podzielić na kilka etapów (ryc. 4).

#### ETAP 1

##### Określenie oznaczanego składnika

W pierwszym etapie należy określić, jaki analit będzie oznaczany i jakie występują zależności między analitem i parametrami wejściowymi (np. intensywność sygnału, stężenie wzorca kalibracyjnego itp.). Należy więc opracować model matematyczny otrzymywania końcowego wyniku oznaczenia. Jeżeli np. wynik ilościowy uzyskuje się metodą krzywej kali-

bracyjnej (regresji liniowej), to model matematyczny będzie równaniem regresji, do którego będą podstawione wartości intensywności sygnału dla odpowiednich stężeń oznaczanych składników. Następnie na podstawie równania krzywej kalibracyjnej, znając intensywność oznaczanego składnika w nieznanej próbce, wylicza się jego stężenie. Reasumując, należy zrobić to co zwykle robi aparat, czyli na podstawie intensywności uzyskanego sygnału na kartce papieru wyliczyć stężenie składnika. Z doświadczenia wiadomo, że jest to jeden z trudniejszych etapów szacowania niepewności, lecz dla analityka znającego metodę analizy nie powinno stanowić to większego problemu.

#### ETAP 2

##### Identyfikacja źródeł niepewności

W drugim etapie należy określić możliwe źródła niepewności. Obejmuje to źródła, które będą miały wpływ na wielkości określone w modelu matematycznym wyznaczonym w etapie 1. Na przykład gdy wynik uzyskuje się metodą krzywej kalibracyjnej, to źródła niepewności obejmują między innymi:

- niepewność kolby, w której przygotowywane są wzorce,
- niepewność wzorca wyjściowego, z którego przygotowywane są wzorce robocze,
- niepewność pipetowania.

#### ETAP 3

##### Szacowanie składników niepewności

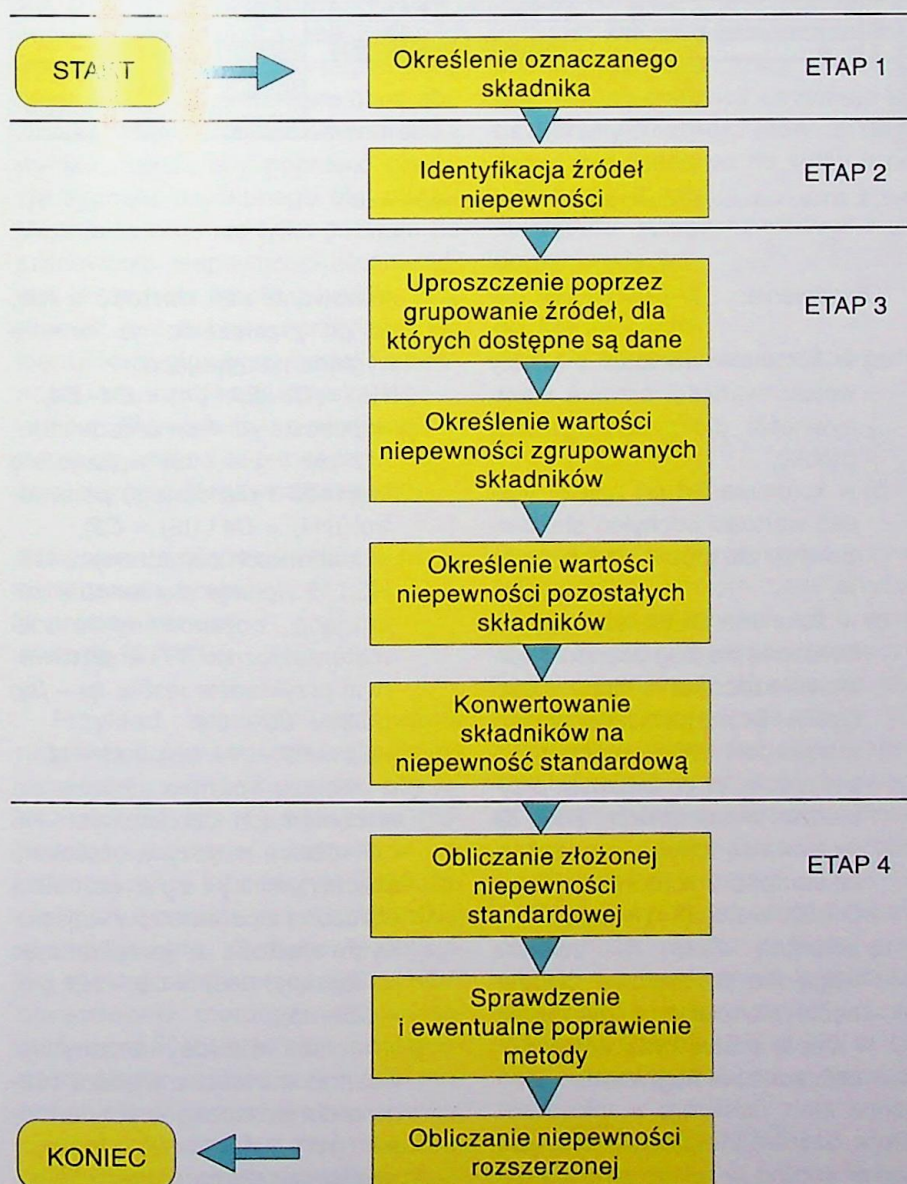
W trzecim etapie należy zmierzyć lub oszacować wartości niepewności standardowej każdego ze składników zidentyfikowanych w etapie 2.

#### ETAP 4

##### Obliczanie niepewności złożonej

W czwartym etapie informacje uzyskane w etapie trzecim należy „połączyć” i obliczyć niepewność złożoną.

Ogólną zależność między niepewnością standardową wartości mierzonej  $x$  i niepewnością standardową



Ryc. 4. Etapy procesu szacowania niepewności pomiaru  
Fig. 4. Stages of determination of uncertainty

niezależnych parametrów, od których ona zależy,  $y_1, y_2, \dots, y_n$  można wyrazić, jako:

$$u(x(y_1, y_2, \dots, y_n)) = \sqrt{\sum_{i=1,n} c_i^2 u(y_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1,n} u(x, y_i)^2}$$

gdzie:

$x(y_1, y_2, \dots, y_n)$  – funkcja różnych parametrów  $y_1, y_2, \dots, y_n$ ,

$c_i$  – współczynnik czułości wyliczony z zależności

$$c_i = \frac{\partial x}{\partial y_i}$$

Do obliczania niepewności złożonej bardzo pomocne są programy komputerowe. Istnieje wiele opracowanych programów, w których należy tylko wpisać wartości i odchylenia standardowe określone w poprzednich etapach i automatycznie wyliczona zostanie niepewność złożona otrzymanego wyniku. Należy do nich między innymi program GUM Workbench. Warto zaznaczyć, że nawet takie programy wymagają opracowania dokładnego modelu matematycznego w celu uzyskania prawidłowego wyniku. Natomiast istnieje bardzo prosty schemat szacowania niepewności wyniku, który można stworzyć samemu w programie Microsoft Excel pakietu Microsoft Office.

Aby przybliżyć metodykę tworzenia takiego arkusza, zostanie przedstawiony prosty przykład obliczania niepewności wyniku uzyskanego po odjęciu intensywności sygnału dla ślepej próbki od sygnału dla próbki. Jak wiadomo wszelkie oznaczenia analitów muszą być skorygowane o wartość dla ślepej próbki.

Analizie metodą ICP-OES poddano próbkę oraz ślepą próbkę. Każdy pomiar wykonano 3 razy. Uzyskano więc średnią intensywność emisji pierwiastka w próbce wraz z odchyleniem standardowym. Analogiczne wyniki uzyskano dla ślepej próbki. Na niepewność końcowego wyniku wpływają więc dwa parametry: niepewność uzyskania sygnału dla próbki oraz niepewność uzyskania

sygnału dla ślepej próbki. Ponieważ odchylenie standardowe mierzonych wartości wyznaczono na podstawie trzech obserwacji, można więc je przekształcić na niepewność standardową według typu A szacowania niepewności, czyli  $u_c = Sd$ . Model matematyczny uzyskanego wyniku to:  $X = I_p - I_{sp}$ .

Dla podanego przykładu został utworzony arkusz kalkulacyjny w programie Microsoft Excel, który przedstawiono na rycinie 5.

|    | parametr wejściowy                           | wartość x | Sd (x) | Ux   | RUx % | X1        | X2 | różnica | suma różnic^2 |
|----|----------------------------------------------|-----------|--------|------|-------|-----------|----|---------|---------------|
| X1 | Intensywność sygnału dla próbki (Ip)         | 125456,0  | 1825,7 | 1,46 | X1    | 127281,7  |    | 3,0     |               |
| X2 | Intensywność sygnału dla ślepej próbki (Isp) | 137,2     | 23,3   | 23,3 | X2    | 137,2     |    | 0,5     |               |
| X  | Ip - Isp                                     | 125318,8  | 1825,8 | 1,46 |       | 127144,5  |    | 5,6     |               |
|    |                                              |           |        |      |       | 1825,7    |    | 3,3     | różnica       |
|    |                                              |           |        |      |       | 3333093,7 |    | 43,6    | różnica^2     |
|    |                                              |           |        |      |       | 33,3      |    | 37,3    | suma różnic^2 |
|    |                                              |           |        |      |       | 99,98     |    | 0,02    | IN(X) [%]     |

Ryc. 5. Arkusz kalkulacyjny stworzony dla obliczenia niepewności  
Fig. 5. Spreadsheet designed for calculating uncertainty

#### Objaśnienia:

- w kolumnie **wartość x** należy wpisać wartości średnie intensywności dla próbki i ślepej próbki,
- w kolumnie **Sd (x)** należy wpisać wartości odchylenia standardowych dla próbki i ślepej próbki,
- w kolumnie **Ux** należy wpisać, obliczone według zasad zawartych w szacowaniu niepewności typu A i B, wartości niepewności standardowych dla próbki i ślepej próbki. W omawianym przykładzie w komórkach E3 i E4 wpisane są formuły przenoszące wartości z komórek kolumny D ((E3) = D3, (E4) = D4),
- kolumna **RUx %** zawiera względne procentowe niepewności standardowe dla próbki i ślepej próbki oraz wartość x, obliczone według wzoru:

$$RUx\% = \frac{Ux}{wartosc\ x} * 100\%$$

(przekładając na formuły:  
(F3) = (E3/C3) \* 100  
i (F4) = (E4/C4) \* 100),

- następnie tworzy się tabelę składającą się z tylu wierszy i kolumn, ile zdefiniowano parametrów wejściowych. Ponieważ w omawianym przykładzie mamy dwa parametry wejściowe (intensywności próbek i ślepej próbki), powstanie więc tabela o wymiarach 2x2 pola (obszar H3:I4 z opisanymi wierszami i kolumnami zgodnie z ryc. 5),
- po przekątnej tej tabeli, w komórkach oznaczonych H3 i I4

sumowane są: **wartość x + Ux**, co po przełożeniu na formułę wygląda następująco:

(H3) = C3+E3 i (I4) = C4+E4,

- w pozostałych komórkach tabeli z pkt f (H4 i I3) wpisuje się **wartość x** dla danego parametru ((H4) = C4 i (I3) = C3),

- w komórkach oznaczonych C5, H5 i I5 wpisuje się formułę ilustrującą opracowany model matematyczny. W analizowanym przykładzie jest to **Ip - Isp** ((C5) = C3 - C4  
(H5) = H3 - H4, (I5) = I3 - I4,

- w wierszu **różnica** oblicza się w komórkach oznaczonych H6 i I6 różnice między wartościami obliczonymi  $x_1$  i  $x_2$  a wartością obliczoną z parametrów wejściowych **wartość x** (przekładając na formuły: (H6) = C5 - H5, (I6) = C5 - I5),

- w wierszu **różnica^2** liczony jest kwadrat wartości z wiersza **różnica** dla poszczególnych komórek ((H7) = H6^2, (I7) = I6^2),

- w wierszu **suma różnica^2** sumuje się wartości **różnica^2** z obu komórek ((I8) = H7 + I7),

l) wartość niepewności złożonej:  $U_x$  (komórka = E5), to pierwiastek kwadratowy z wartości w wierszu **suma różnica<sup>2</sup>** (E5 = pierwiastek I8).

W utworzonym arkuszu jest wiersz o nazwie **INDEX %**. Obliczenie wartości tego wskaźnika pozwala na identyfikację parametru, który ma największy wkład w obliczoną niepewność wyniku. Oblicza się go dzieląc każdą z wartości **różnica<sup>2</sup>** przez wartość **suma różnica<sup>2</sup>** i otrzymany wynik mnożąc przez 100 (w postaci formuły wygląda to następująco: ((H9) = (H7/I8) \*100) (I9) = (I7/I8) \*100). W omawianym przykładzie okazuje się, że precyzja uzyskania intensywności ślepej próbki nie ma żadnego wpływu na niepewność standardową otrzymanego wyniku. Natomiast aby zmniejszyć niepewność standardową wyniku, należałoby poprawić precyzję sygnału uzyskanego dla próbki. Metoda ta więc nie tylko pozwala na szacowanie niepewności standardowej w sposób prosty i szybki, lecz również jest dobrym narzędziem do identyfikacji głównych źródeł niepewności standardowej uzyskanego wyniku. Pozwala to na skuteczną poprawę metody, prowadząc do zmniejszenia niepewności wyniku.

### Szacowanie niepewności oznaczania cynku w próbce konopi metodą ICP-OES

Przykład sposobu szacowania niepewności standardowej opisany wcześniej został wybrany tak, aby jasno określić zasady wyliczania niepewności złożonej. Jednak w codziennej pracy laboratoryjnej obliczanie wyniku analizy jest dużo bardziej skomplikowane. W pracowni emisyjnej spektrometrii atomowej CLK KGP opracowano metodę niepewności otrzymywanych wyników analitycznych. Aby zrozumieć cały model matematyczny otrzymywania wyniku, należy dokładnie omówić poszczególne etapy procedury analitycznej.

Metoda ICP-OES to metoda rozróżniająca. Oznacza to, że próbki poddawane analizie muszą być

w postaci roztworu. Bardzo często niezbędna jest analiza składu pierwiastkowego próbek stałych. Zatem takie próbki należy rozpuścić w odpowiednich odczynnikach. Nie jest problemem na przykład rozpuszczanie metali. Wystarczy dobrać odpowiedni kwas lub mieszaninę kwasów. Jednak w przypadku próbek o bardziej skomplikowanej matrycy np. próbek roślinnych użycie kwasów do rozpuszczania nie jest skuteczne. Niezbędne jest zastosowanie techniki mineralizacji mikrofalowej [4]. W rutynowych analizach odważa się około 250 mg próbki, dodaje 3 ml 65% kwasu azotowego (V) oraz 1 ml 30% nadtlenu wodoru. Tak przygotowaną próbkę poddaje się mineralizacji mikrofalowej. Po mineralizacji otrzymuje się bezbarwny roztwór, który przenoszony jest ilościowo do kolby o pojemności 10 ml.

Następnie kolbę dopełnia się wodą dejonizowaną do kreski i poddaje się analizie. Aby uzyskać wyni-

$$a = \frac{(x_1 - \bar{x})(y_1 - \bar{y}) + (x_2 - \bar{x})(y_2 - \bar{y}) + (x_3 - \bar{x})(y_3 - \bar{y}) + (x_4 - \bar{x})(y_4 - \bar{y})}{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_3 - \bar{x})^2 + (x_4 - \bar{x})^2}$$

$$b = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4} - \frac{(x_1 - \bar{x})(y_1 - \bar{y}) + (x_2 - \bar{x})(y_2 - \bar{y}) + (x_3 - \bar{x})(y_3 - \bar{y}) + (x_4 - \bar{x})(y_4 - \bar{y})}{4} \cdot \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4}{4}$$

ki ilościowe należy wykonać krzywą kalibracyjną. W tym celu analizie poddawane są trzy wzorce o wzrastającym znanym stężeniu oznaczanego pierwiastka. Wzorce do kalibracji przygotowuje się w kolbach miarowych przez odpowiednie rozcieńczanie wzorca wyjściowego o certyfikowanym stężeniu. Wynik oznaczania pierwiastka w próbce podawany jest w mg/kg.

Omawiany schemat szacowania niepewności wyniku najlepiej prześledzić na konkretnym przykładzie stosowanym w rutynowych pracach Wydziału Chemii CLK KGP. W tym celu autorzy wybrali proces oznaczania cynku w próbkach ziela konopi. Aby oszacować niepewność wyniku oznaczania cynku w próbce konopi, należy uwzględnić czynniki, które mają na nią wpływ zgodnie z przedstawionym wcześniej schematem.

### Etap pierwszy szacowania niepewności wyniku oznaczania cynku w próbce ziela konopi

Polega on na identyfikacji oznaczanego składnika i tworzeniu modelu matematycznego otrzymywania wyniku. W próbce konopi oznacza się cynk, a wynik uzyskuje metodą krzywej wzorcowej. Równanie krzywej wzorcowej można przedstawić następująco:

$$y = ax + b$$

gdzie:

$y$  – intensywność sygnału analitycznego,

$a$  – nachylenie krzywej,

$b$  – punkt przecięcia krzywej z osią  $x$ .

Wartość  $a$  oblicza się ze wzoru:

Wartość  $b$  oblicza się ze wzoru:

gdzie:

$x_i$  – wartość stężenia wzorca,

$y_i$  – wartość sygnału analitycznego.

Stężenie nieznannej próbki w mg/l oblicza się z następującej zależności:

$$x_o = \frac{(y_{ox} - y_{osp}) - b}{a}$$

gdzie:

$x_o$  – wartość stężenia [mg/l],

$y_{ox}$  – wartość średnia sygnału analitycznego dla nieznannej próbki [mg/l],

$y_{osp}$  – wartość średnia sygnału analitycznego dla ślepej próbki [mg/l].

Aby przekształcić stężenie wyrażone w mg/l na mg/kg należy uwzględnić masę próbki oraz objętość kolby, w której ją przygotowano:

$$C = \frac{x_0 * V_p}{m}$$

gdzie:

$C$  – wartość stężenia [mg/kg],

$x_0$  – wartość stężenia [mg/l],

$V_p$  – objętość kolby, w której przygotowano próbkę [ml],

$m$  – masa próbki [g].

Po połączeniu tych wszystkich wzorów otrzymuje się następujący model matematyczny:

$$C \left[ \frac{mg}{kg} \right] = \frac{V_p * \left( (y_{ox} - y_{0sp}) - \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{4} - \frac{(x_1 - \bar{x})(y_1 - \bar{y}) + (x_2 - \bar{x})(y_2 - \bar{y}) + (x_3 - \bar{x})(y_3 - \bar{y}) + (x_4 - \bar{x})(y_4 - \bar{y})}{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_3 - \bar{x})^2 + (x_4 - \bar{x})^2} * \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4}{4} \right)}{m * \frac{(x_1 - \bar{x})(y_1 - \bar{y}) + (x_2 - \bar{x})(y_2 - \bar{y}) + (x_3 - \bar{x})(y_3 - \bar{y}) + (x_4 - \bar{x})(y_4 - \bar{y})}{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + (x_3 - \bar{x})^2 + (x_4 - \bar{x})^2}}$$

Należy dodatkowo uwzględnić fakt, że wzorce kalibracyjne zostały przygotowane przez rozcieńczanie odpowiedniego wzorca wyjściowego. Zatem stężenie wzorca do kalibracji wyrażone będzie jako:

$$x_i = \frac{Cwz * V_i}{Vk}$$

gdzie:

$Cwz$  – stężenie wzorca wyjściowego [mg/l],

$V_i$  – objętość odpipetowanego wzorca [ml],

$Vk$  – objętość kolby, w którym przygotowano wzorec [ml].

Tę zależność należy wstawić w miejsce  $x_1, x_2, x_3$  do modelu matematycznego. Ponieważ to jeszcze bardziej komplikuje model matematyczny zrezygnowano ze wstawiania tego wzoru w tym miejscu. Natomiast cały model matematyczny jest uwzględniony w skoroszycie Microsoft Excel.

#### Etap drugi szacowania niepewności wyniku oznaczania cynku w próbce ziela konopi

Polega on na identyfikacji składników niepewności metody. Na niepewność metody oznaczania cynku w próbce konopi techniką ICP-OES wpływa wiele czynników. Można je pogrupować na wiele sposobów, przy

czym najlepszym kryterium jest po prostu prześledzenie całego procesu otrzymywania wyniku.

Niepewność wynikająca z procesu przygotowania próbki obejmuje następujące składniki:

- niepewność wyznaczania masy próbki (niepewność wagi analitycznej),
- niepewność kolby, w której przygotowana jest próbka.

Niepewność wyznaczania kalibracji i oznaczania cynku w próbce konopi obejmuje trzy rodzaje składników:

a) składniki niepewności związane z przygotowaniem roztworów wzorcowych:

- niepewność wzorca wyjściowego, z którego w wyniku rozcieńczenia przygotowywane są wzorce robocze,
- niepewność objętości pipetowanego wzorca (niepewność pipety),
- niepewność kolb, w których przygotowywane są wzorce robocze;

b) składniki niepewności związane z analizą wzorców roboczych metodą ICP-OES:

- niepewność wyznaczenia intensywności sygnału dla cynku we wzorcach roboczych;

c) składniki niepewności związane z analizą próbki konopi:

- niepewność wyznaczenia intensywności sygnału dla cynku w próbce konopi,
- niepewność wyznaczenia intensywności sygnału dla cynku w ślepej próbce.

#### Etap trzeci szacowania niepewności wyniku oznaczania cynku w próbce ziela konopi

Jest to grupowanie składników niepewności metody i szacowanie ich

wartości. Składniki niepewności zidentyfikowane w poprzednim punkcie należy pogrupować w zależności od tego, jakim typom szacowania niepewności podlegają (A czy B). W omawianym przykładzie typ A szacowania niepewności będzie obejmował składniki, które zostały wyznaczone doświadczalnie, tj. intensywność próbki, intensywność ślepej próbki i intensywności wzorców. Dla

tych składników jak wspomniano wcześniej jest to  $u_i = 3sd$ .

Składniki podlegające typowi B szacowania niepewności to: objętość kolb, w których przygotowano próbkę i wzorce robocze, objętość pipetowanego wzorca oraz masa próbki.

Prostokątnemu rozkładowi prawdopodobieństwa, dla którego

$$u_i = \frac{sd}{3}$$

podlegają objętości kolb, w których przygotowano próbkę i wzorce robocze oraz objętość pipetowanego wzorca. Natomiast masa próbki, czyli niepewność wagi będzie podlegać trójkątnemu rozkładowi prawdopodobieństwa, dla którego

$$u_i = \frac{sd}{6}$$

#### Etap czwarty szacowania niepewności wyniku oznaczania cynku w próbce ziela konopi

Jest to obliczanie niepewności złożonej i rozszerzonej. Aby obliczyć niepewność złożoną, stworzono odpowiedni arkusz kalkulacyjny w programie Microsoft Excel, który przedstawiono na ryc. 6a i 6b.

Formuły z wierszy i kolumn w poszczególnych komórkach tabel z ryc. 6a i 6b opisanych tak samo,

| Microsoft Excel - GUM_ryc6ab.xls                         |                         |                        |           |        |          |       |
|----------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------|-----------|--------|----------|-------|
| Plik Edycja Widok Wstaw Format Narzędzia Dane Okno Pomoc |                         |                        |           |        |          |       |
| G50 =                                                    |                         |                        |           |        |          |       |
|                                                          | A                       | B                      | C         | D      | E        | F     |
| 1                                                        |                         |                        |           |        |          |       |
| 2                                                        | parametr wejściowy      | Symbol                 | wartość x | Sd (x) | Ux       | RSu % |
| 3                                                        | Intensywność próbki     | Y <sub>u</sub>         | 20001     | 150    | 150      | 0,7   |
| 4                                                        | Intensywność ślepej pró | Y <sub>u</sub>         | 199       | 12     | 12       | 6,0   |
| 5                                                        | Intensywność wzorca 1   | Y <sub>1</sub>         | 209       | 19     | 19       | 9,1   |
| 6                                                        | Intensywność wzorca 2   | Y <sub>2</sub>         | 21107     | 148    | 148      | 0,7   |
| 7                                                        | Intensywność wzorca 3   | Y <sub>3</sub>         | 45400     | 86     | 86       | 0,2   |
| 8                                                        | Intensywność wzorca 4   | Y <sub>4</sub>         | 93618     | 1273   | 1273     | 1,4   |
| 9                                                        | Objętość próbki [l]     | V <sub>F</sub>         | 0,01      | 0,0005 | 0,00020  | 2,04  |
| 10                                                       | Masa próbki [kg]        | m                      | 0,00025   | 7E-06  | 0,000003 | 1,14  |
| 11                                                       | Stężenie wzorca [mg/l]  | C wz                   | 1000      | 20     | 11,55    | 1,15  |
| 12                                                       | Objętość wzorca 1 [ml]  | V <sub>1</sub>         | 0         | 0      | 0        | 40,00 |
| 13                                                       | Objętość wzorca 2 [ml]  | V <sub>2</sub>         | 0,0993    | 0,0080 | 0,0046   | 4,65  |
| 14                                                       | Objętość wzorca 3 [ml]  | V <sub>3</sub>         | 0,1996    | 0,0150 | 0,0087   | 4,34  |
| 15                                                       | Objętość wzorca 4 [ml]  | V <sub>4</sub>         | 0,4945    | 0,0300 | 0,0173   | 3,50  |
| 16                                                       | Objętość wzorca [ml]    | V <sub>Σ</sub>         | 25        | 0,4    | 0,23     | 0,92  |
| 17                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 18                                                       |                         | Licznik                | 17091,26  |        |          |       |
| 19                                                       |                         | Mianownik              | 4685,37   |        |          |       |
| 20                                                       |                         | wynik [mg/kg]          | 3,65      |        |          |       |
| 21                                                       |                         | stężenie [mg/kg]       | 145,9     |        | 6,1      | 4,2   |
| 22                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 23                                                       |                         | niepewność rozszerzona |           |        | 12,2     | 8,4   |
| 24                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 25                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 26                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 27                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 28                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 29                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 30                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 31                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 32                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 33                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 34                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 35                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 36                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 37                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 38                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 39                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 40                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 41                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 42                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 43                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 44                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 45                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 46                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 47                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 48                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 49                                                       |                         |                        |           |        |          |       |
| 50                                                       |                         |                        |           |        |          |       |

Ryc. 6a. Arkusz kalkulacyjny stworzony do obliczania niepewności złożonej oznaczania cynku w próbce konopi metodą ICP-OES  
Fig. 6a. Calculation spreadsheet for complex uncertainty of determining zinc in cannabis sample by ICP-OES method

jak w tabeli z ryc. 5 odpowiadają sobie. Natomiast ostateczny wynik liczony jest etapami (wiersze **licznik** i **mianownik**) i zawarty jest w wierszu **wynik** ((C20) = C18/C19).

Zatem wynik oznaczania cynku w próbce konopi metodą ICP-OES wynosi 145,9 ± 6,1 mg/kg.

Należy jednak zaznaczyć, że analityk nigdy nie jest w stanie zidentyfikować i oszacować wszystkich składników niepewności metody, dlatego też przyjęto podawać wartość niepewności rozszerzonej. Uzyskuje się ją mnożąc wartość niepewności złożonej przez 2 lub 3. Najczęściej stosuje się **2U<sub>x</sub>**. Uwzględniając więc niepewność rozszerzoną otrzymujemy następującą postać wyniku analitycznego: 145,9 ± 12,2 mg/kg. Niepewność rozszerzona metody wyrażona w % wynosi 8,4%.

Co należy zrobić, aby poprawić i zmniejszyć wartość niepewności metody?

| Microsoft Excel - GUM_ryc6ab.xls                         |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
|----------------------------------------------------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Plik Edycja Widok Wstaw Format Narzędzia Dane Okno Pomoc |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| G50 =                                                    |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
|                                                          | O               | P              | Q              | R              | S              | T              | U              | V              | W              | X              | Y              | Z              | AA             | AB             | AC             | AD             | AE             | AF             | AG             |
| 1                                                        |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 2                                                        | Parametr        | Y <sub>u</sub> | Y <sub>u</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> | Y <sub>1</sub> |
| 3                                                        | Y <sub>u</sub>  | 20151          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          | 20001          |
| 4                                                        | Y <sub>u</sub>  | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            | 199            |
| 5                                                        | Y <sub>1</sub>  | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            | 209            |
| 6                                                        | Y <sub>2</sub>  | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          | 21107          |
| 7                                                        | Y <sub>3</sub>  | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          | 45400          |
| 8                                                        | Y <sub>4</sub>  | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          | 93618          |
| 9                                                        | V <sub>F</sub>  | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           | 0,01           |
| 10                                                       | m               | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        | 0,00025        |
| 11                                                       | C <sub>wz</sub> | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           | 1000           |
| 12                                                       | V <sub>1</sub>  | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              |
| 13                                                       | V <sub>2</sub>  | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         | 0,0993         |
| 14                                                       | V <sub>3</sub>  | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         | 0,1996         |
| 15                                                       | V <sub>4</sub>  | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         | 0,4945         |
| 16                                                       | V <sub>Σ</sub>  | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             | 25             |
| 17                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 18                                                       |                 | 17241,26       | 17091,26       | 17081,05       | 17033,02       | 17069,92       | 17319,39       | 17091,26       | 17091,26       | 17091,26       | 17091,26       | 17091,26       | 17091,26       | 17091,26       | 17091,26       | 17091,26       | 17091,26       | 17091,26       | 17091,26       |
| 19                                                       |                 | 4685,37        | 4685,37        | 4684,89        | 4682,70        | 4685,39        | 4754,24        | 4685,37        | 4685,37        | 4685,37        | 4685,37        | 4685,37        | 4685,37        | 4685,37        | 4685,37        | 4685,37        | 4685,37        | 4685,37        | 4685,37        |
| 20                                                       |                 | 3,68           | 3,65           | 3,65           | 3,64           | 3,64           | 3,64           | 3,65           | 3,65           | 3,65           | 3,65           | 3,65           | 3,65           | 3,65           | 3,65           | 3,65           | 3,65           | 3,65           | 3,65           |
| 21                                                       |                 | 147,102        | 145,912        | 145,8458       | 145,4075       | 145,73         | 145,72         | 148,89         | 144,26         | 147,60         | 145,91         | 148,30         | 149,59         | 146,15         | 144,58         |                |                |                |                |
| 22                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 23                                                       |                 | 1,2806         | 0,00000        | -0,06575       | -0,41410       | -0,18283       | -0,19418       | 3,0            | -1,6           | 1,7            | 0,0            | 2,4            | 3,7            | 0,2            | -1,3           | różnica        |                |                |                |
| 24                                                       |                 | 1,6            | 0,0            | 0,0            | 0,2            | 0,0            | 0,0            | 8,9            | 2,7            | 2,8            | 0,0            | 5,7            | 13,5           | 0,1            | 1,8            | różnica*2      |                |                |                |
| 25                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                | 37,4           | suma różnica*2 |                |                |
| 26                                                       |                 | 4,4            | 0,0            | 0,0            | 0,5            | 0,1            | 0,1            | 23,7           | 7,3            | 7,6            | 0,0            | 15,3           | 36,1           | 0,1            | 4,8            | INDEX [M]      |                |                |                |
| 27                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                | 100,0          | suma index [M] |                |                |
| 28                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 29                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 30                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 31                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 32                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 33                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 34                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 35                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 36                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 37                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 38                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 39                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 40                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 41                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 42                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 43                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 44                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 45                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 46                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 47                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 48                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 49                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |
| 50                                                       |                 |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |                |

Ryc. 6b. Arkusz kalkulacyjny stworzony do obliczania niepewności złożonej oznaczania cynku w próbce konopi metodą ICP-OES (cd.)  
Fig. 6b. Calculation spreadsheet for complex uncertainty of determining zinc in cannabis sample by ICP-OES method (continued)

Formuła **licznik** wygląda następująco: = (C3 - (((ŚREDNIA (C5:C8)) - (((((C11\*C12)/C16) - (((C11\*C12)/C16) + ((C11\*C13)/C16) + ((C11\*C14)/C16) + ((C11\*C15)/C16))/4)) \* (C5 - (ŚREDNIA (C5: C8))) + (((C11\*C13)/C16) - (((C11\*C12)/C16) + ((C11\*C13)/C16) + ((C11\*C14)/C16) + ((C11\*C15)/C16))/4)) \* (C6 - (ŚREDNIA (C5: C8))) + (((C11\*C14)/C16) - (((C11\*C12)/C16) + ((C11\*C13)/C16) + ((C11\*C14)/C16) + ((C11\*C15)/C16))/4)) \* (C7 - (ŚREDNIA (C5:C8))) + (((C11\*C15)/C16) - (((C11\*C12)/C16) + ((C11\*C13)/C16) + ((C11\*C14)/C16) + ((C11\*C15)/C16))/4)) \* (C8 - (ŚREDNIA (C5:C8)))/(((C11\*C12)/C16) - (((C11\*C12)/C16) + ((C11\*C13)/C16) + ((C11\*C14)/C16) + ((C11\*C15)/C16))/4))^2 + (((C11\*C13)/C16) - (((C11\*C12)/C16) + ((C11\*C13)/C16) + ((C11\*C14)/C16) + ((C11\*C15)/C16))/4))^2 + (((C11\*C14)/C16) - (((C11\*C12)/C16) + ((C11\*C13)/C16) + ((C11\*C14)/C16) + ((C11\*C15)/C16))/4))^2 + (((C11\*C15)/C16) - (((C11\*C12)/C16) + ((C11\*C13)/C16) + ((C11\*C14)/C16) + ((C11\*C15)/C16))/4))^2) \* (((C11\*C12)/C16) + ((C11\*C13)/C16) + ((C11\*C14)/C16) + ((C11\*C15)/C16))/4))))

Formuła **mianownik** wygląda następująco: 
$$= \frac{(((C11 \cdot C12)/C16) - (((C11 \cdot C12)/C16) + ((C11 \cdot C13)/C16) + ((C11 \cdot C14)/C16) + ((C11 \cdot C15)/C16))/4) \cdot (C5 - (\text{ŚREDNIA } (C5:C8))) + (((C11 \cdot C13)/C16) - (((C11 \cdot C12)/C16) + ((C11 \cdot C13)/C16) + ((C11 \cdot C14)/C16) + ((C11 \cdot C15)/C16))/4) \cdot (C6 - (\text{ŚREDNIA } (C5:C8))) + (((C11 \cdot C14)/C16) - (((C11 \cdot C12)/C16) + ((C11 \cdot C13)/C16) + ((C11 \cdot C14)/C16) + ((C11 \cdot C15)/C16))/4) \cdot (C7 - (\text{ŚREDNIA } (C5:C8))) + (((C11 \cdot C15)/C16) - (((C11 \cdot C12)/C16) + ((C11 \cdot C13)/C16) + ((C11 \cdot C14)/C16) + ((C11 \cdot C15)/C16))/4) \cdot (C8 - (\text{ŚREDNIA } (C5:C8)))}{(((C11 \cdot C12)/C16) - (((C11 \cdot C12)/C16) + ((C11 \cdot C13)/C16) + ((C11 \cdot C14)/C16) + ((C11 \cdot C15)/C16))/4)^2 + (((C11 \cdot C13)/C16) - (((C11 \cdot C12)/C16) + ((C11 \cdot C13)/C16) + ((C11 \cdot C14)/C16) + ((C11 \cdot C15)/C16))/4)^2 + (((C11 \cdot C14)/C16) - (((C11 \cdot C12)/C16) + ((C11 \cdot C13)/C16) + ((C11 \cdot C14)/C16) + ((C11 \cdot C15)/C16))/4)^2 + (((C11 \cdot C15)/C16) - (((C11 \cdot C12)/C16) + ((C11 \cdot C13)/C16) + ((C11 \cdot C14)/C16) + ((C11 \cdot C15)/C16))/4)^2}}$$

Stworzony arkusz kalkulacyjny to dobre narzędzie do oszacowania, które czynniki najbardziej wpływają na niepewność otrzymywanego wyniku. Jak wspomniano wcześniej informacje takie zawiera wartość **INDEX [%]**. W omawianym przykładzie czynniki limitujące niepewność w największym stopniu to niepewność pipetowania wzorca 2 i 3 (niepewność pipety, używanej do odmierzenia wzorca wyjściowego w procesie przygotowywania wzorca 2 i 3) oraz niepewność kolby, w której przygotowano próbkę. Zatem aby poprawić niepewność metody należałoby zakupić pipety i kolby o mniejszej wartości niepewności.

Informacje takie są niezwykle użyteczne szczególnie w sytuacji, gdy laboratoria poddawane są procesowi akredytacji.

## Podsumowanie

Szacowanie niepewności wyniku jest zagadnieniem niezwykle istotnym we współczesnej analizie chemicznej. Wynik uzyskany nawet najbardziej rzetelną i sprawdzoną metodą, bez podania jego niepewności, jest bezwartościowy. Niejeden doświadczony analityk może stwierdzić, że jego wyniki są rzetelne, ponieważ metoda jest dobrze opracowana i na bieżąco sprawdzana. Należy przyznać mu rację, ale nie zwalnia go to z obowiązku udokumentowania procedury badawczej. A najlepszą dokumentacją metody jest podanie niepewności wyniku. Zatem podejmując się tworzenia modelu szacowania niepewności dokumentuje się metodę, co jest pierwszym etapem do jej akredytacji.

## BIBLIOGRAFIA

1. Rubel S.: Metoda sprawowania wiarygodności wyników analizy. **Kabata-Pendias A., Szteke E.** Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego, Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Dobkowskiej, Warszawa 1998.
2. Taylor B N., Kuyatt C.: Guidelines for evaluating and expressing the uncertainty of NIST measurement results, NIST „Technical Note”, 1994, nr 1297.
3. EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second edition, final draft: April 2000.
4. Wachowicz M., Kuras M.: Mineralizacja mikrofalowa jako technika przygotowania próbek w analizie kryminalistycznej, „Problemy Kryminalistyki” 2002, nr 238, s. 8–23.



- format B5
- oprawa kartonowa
- 160 stron
- cena 1 egz. 37 zł

## Wybuch i jego skutki...

**Tadeusz Baran, Aldona Policha,**

Informujemy, iż ukazał się „Zeszyt Metodyczny” nr 21 pt. „Wybuch i jego skutki – kryminalistyczne badania materiałów i urządzeń wybuchowych”.

Zamówienia prosimy kierować na adres:

Centralne Laboratorium Kryminalistyczne KGP  
Biblioteka  
Al. Ujazdowskie 7,  
00-583 Warszawa  
tel. (+22) 601-45-30  
faks (+22) 849-76-94

**JUŻ DO NABYCIA**