

Osiguranje kvalitete rezultata analiza analitičkih mljekarskih laboratorija

Šimun Zamberlin, Neven Antunac, Dubravka Samaržija,
Iva Horvat, Nataša Mikulec, Zrinka Kuliš

Stručni rad – Professional paper

UDK: 637.112.2

Sažetak

Kvaliteta rada svih analitičkih laboratorija procjenjuje se na osnovu osiguranja točnosti i sljedivosti analitičkih rezultata. Vjerodostojni rezultati analiza, na europskoj razini, smatraju se jedino rezultati utvrđeni u analitičkim laboratorijima akreditiranim prema zahtjevima norme EN ISO/IEC 17025:2000. Na primjeru mliječne masti u mlijeku, u radu je opisana sljedivost rezultata mjerenja, mjerna nesigurnost, unutarnja i međulaboratorijska kontrola kvalitete izvođenja analize. Također je prikazan i postupak organizacije međulaboratorijske provjere rezultata sadržaja masti, bjelančevina, laktoze i broja somatskih stanica u sirovom mlijeku.

Ključne riječi: sljedivost rezultata, mjerna nesigurnost, usporedbe rezultata mjerenja

Uvod

Globalizacija trgovine nametnula je potrebu poznavanja stupnja ekvivalencije rezultata kemijskih mjerenja i njihov utjecaj na vrijednost dobara s kojima se trguje. Europska Komisija stoga zahtijeva da mjerenja koja se izvode u jednoj zemlji budu prihvatljiva i u svim ostalim europskim zemljama. Rezultati kemijskih mjerenja i korištene metode moraju biti transparentni i potpuno razumljivi svim korisnicima usluge. Iz istih razloga vjerodostojnost rezultata kemijskih mjerenja na europskoj razini priznaje se jedino laboratorijima akreditiranim prema EN ISO/IEC 17025:2000. Protokol za izradu, provođenje i interpretaciju rezultata kemijskih mjerenja izradile su međunarodne organizacije Association of Official Analytical Chemists International (AOAC), International Organization for Standardization (ISO) i International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Isti protokol za kemijske analize mlijeka i mliječnih proizvoda usvojila je i International Dairy Federation (IDF, 1999.).

Cilj ovog rada bio je prikazati protokol osiguranja kvalitete rezultata analiza mliječne masti u mlijeku prema zahtjevima norme HRN EN ISO/IEC

17025:2000. U radu je prikazan i način organiziranja međulaboratorijskih provjera rezultata mjerenja sadržaja masti, bjelančevina i laktoze, te broja somatskih stanica u mlijeku koje provodi Referentni laboratorij Zavoda za mljekarstvo Agronomskog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

1. Sljedivost rezultata mjerenja (eng. Traceability)

Sljedivost rezultata mjerenja znači svojstvo rezultata mjerenja ili standarda koje se može dovesti u odnos s određenom referencom neprekinutim lancem usporedbi koje sve imaju navedenu mjernu nesigurnost. Navedena referenca može biti: a) bročana referentna vrijednost koja je dodijeljena dogovorenom certificiranom referentnom materijalu (tzv. «bročani standard»), b) vrijednost jedinice SI sustava, c) vrijednost dobivena mjerenjem pomoću dogovorene međunarodne referentne metode. Usvajanjem tog zahtjeva osigurava se osnova za usporedivost rezultata mjerenja. Zato za svaku pojedinu analizu (kada je to moguće) protokol osiguranja kvalitete, sukladno normi HRN EN ISO/IEC 17025:2000, zahtijeva sljedivost do «navedene referentne vrijednosti» i izražavanje rezultata u mjernim jedinicama SI sustava (International System of Units). Ukoliko je referenca bročana vrijednost koja je dodijeljena certificiranom referentnom materijalu (CRM), uz nju mora biti i prikaz priključenja samog CRM-a na lanac sljedivosti. U tom slučaju govorimo o pojmu sljedivosti samog certificiranog referentnog materijala ili eng. trackability.

Radi lakšeg razumijevanja, kriterij sljedivosti rezultata prikazan je na primjeru utvrđivanja mliječne masti u mlijeku metodom infra crvene spektrometrije (IR metoda).

1.1. Primjer sljedivosti rezultata mjerenja mliječne masti u mlijeku metodom infra crvene spektrometrije (IR)

Sljedivost rezultata mjerenja sadržaja mliječne masti u mlijeku osigurava se redovitim kalibriranjem IR instrumenta sekundarnim referentnim materijalom koji je sljedljiv do iste reference i međunarodnim međulaboratorijskim usporednim analizama. Istovremeno, radi procjene vjerodostojnosti rezultata za tri metode koje se koriste u analizi mliječne masti iz istog kalibracijskog uzorka, mliječna mast se utvrđuje referentnom Rose-Gotlieb i rutinskom Gerber metodom. Nakon usporedbe rezultata analiza, eventualno postojanje nesukladnosti mjerenja vrlo jednostavno se otklanja.

2. Mjerna nesigurnost

Mjerna nesigurnost je mjera sumnje u rezultat mjerenja, a procjenjuje se na osnovu objektivne i iskustvene (subjektivne) procjene samog analitičara. Objektivnom procjenom procjenjuje se standardna mjerna nesigurnost statističkom obradom serije mjerenja istom analitičkom metodom. Suprotno, iskustvena procjena standardne mjerne nesigurnosti doprinosi točnosti mjerenja poboljšanjem svih čimbenika koji mogu negativno utjecati na rezultat, a ne mogu se statistički prikazati. Sumnja u rezultat točno određenog mjerenja, preduvjet je za postavljanje granice mjerne nesigurnosti. Za ispunjenje tog zahtjeva svaki laboratorij mora odrediti vlastite ciljne granice mjerne nesigurnosti (eng. target measurement uncertainty) za svaku pojedinačnu metodu koja se koristi. Ciljna mjerna nesigurnost znači eliminaciju određenih parametara i postupaka mjerenja koji mogu i/ili utječu na rezultat mjerenja, što znači da svaki laboratorij objektivno predviđa vrijeme potrebno za ispravljanje svih pogrešaka mjerenja u cilju postavljanja točnih granica mjerne nesigurnosti metode. Eliminacija čimbenika koji imaju negativan utjecaj na rezultat moraju se temeljiti na iskustvu, novim spoznajama vezanim za određenu metodu mjerenja i statističkom izračunu. U određenim slučajevima, ciljna mjerna nesigurnost propisana je i zakonskom regulativom. Zbog toga se rezultat mjerenja određenog parametra smatra vjerodostojnim jedino onda kada je postavljena i točno definirana granica mjerne nesigurnosti metode.

Mjerna nesigurnost rezultata iskazuje se standardnom devijacijom [standardna mjerna nesigurnost, (u)] ili višekratnikom standardne devijacije [proširena mjerna nesigurnost, (U)]. Tom vrijednošću određuje se raspon vrijednosti unutar kojega očekujemo da se nalazi (prava) vrijednost mjerene veličine. Uzroci odstupanja najbolje procjene mjerene veličine od prave vrijednosti mogu biti slučajni ili sistematski. Zbog toga je kombinirana standardna mjerna nesigurnost (u) jednaka drugom korijenu iz zbroja kvadrata pojedinih komponenata:

$$u = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad [1]$$

gdje su: u_A – mjerna nesigurnost vrste A
 u_B – mjerna nesigurnost vrste B
 u - kombinirana standardna mjerna nesigurnost

a proširena mjerna nesigurnost (U) izražava se množenjem kombinirane mjerne nesigurnosti s faktorom pokrivanja (k):

$$U = u \cdot k \quad [2]$$

gdje su: k - numerički faktor koji je obično u rasponu od 2 do 3.
 u – kombinirana standardna mjerna nesigurnost
 U – proširena mjerna nesigurnost

2.1. Vrste procjene mjerne nesigurnosti

2.1.1. Vrsta A

Mjerna nesigurnost vrste A metoda je procjene standardne nesigurnosti statističkom analizom serije mjerenja. Na osnovu rezultata ponovljenih mjerenja izračunava se aritmetička sredina i standardna devijacija. Aritmetička sredina niza očitavanja od X_1 do X_n najvjerojatnija je vrijednost mjerene veličine, te se smatra najboljom aproksimacijom mjerene veličine.

Kako je ponovljenim mjerenjima mjerna nesigurnost svakog pojedinačnog mjernog rezultata jednaka, aritmetička srednja vrijednost izračunava se izrazom:

$$X_{SR} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} \quad [3]$$

Standardna devijacija pojedinačnih vrijednosti rezultata je mjera rasipanja ili nepreciznosti pojedinačnih očitavanja. U slučaju ponovljenih mjerenja ona se izračunava izrazom:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_{SR})^2}{n-1}} \quad [4]$$

gdje su:

- s - standardna devijacija
- n - broj ponovljenih mjerenja
- X_i - pojedinačni mjerni rezultat
- X_{SR} - aritmetička sredina

Standardna devijacija aritmetičkih sredina (s_{sr}) od n ponovljenih mjerenja manja je od standardne devijacije ponovljenih mjerenja (s) [izraz (4)]:

$$s_{sr} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad [5]$$

Iz toga slijedi da se ponavljanjem mjerenja i izračunom srednje vrijednosti može mjerna nesigurnost rezultata, uzrokovana slučajnim odstupanjima, smanjiti za faktor $\frac{1}{\sqrt{n}}$.

Obnavljanim mjerenjima mjerna nesigurnost svakog pojedinačnog mjernog rezultata iz niza mjerenja općenito nije jednaka, pa se aritmetička srednja vrijednost računa pomoću izraza za opću srednju vrijednost:

$$X_{SR} = \frac{X_1W_1 + X_2W_2 + \dots + X_mW_m}{W_1 + W_2 + \dots + W_m} \quad [6]$$

gdje su mjerni rezultati $X_1 + X_2, \dots, X_m$ pomnoženi s pripadajućim težinskim faktorima W_i koji ovise o nesigurnosti dotičnog mjernog rezultata.

Težinski faktor svakog mjernog rezultata računa se pomoću izraza:

$$W_i = \frac{K}{s_i^2} \quad [7]$$

Težina svakog mjernog rezultata obrnuto je proporcionalna kvadratu njegove nesigurnosti iskazane standardnom devijacijom. Konstanta K odabire se po volji, no najbolje je da je jednaka kvadratu najveće nesigurnosti, jer su tada svi ostali težinski faktori veći od 1. Standardna devijacija opće srednje vrijednosti je manja od standardne devijacije pojedinačnih mjerenja, a izračunava se:

$$s_{SR} = \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{1}{s_i^2}}} \quad [8]$$

2.1.2. Vrsta B

Procjena mjerne nesigurnosti vrste B procjena je ekvivalentne standardne devijacije na osnovu pretpostavljene razdiobe učestalosti (tablica 1) i ovisi o:

- specifikacijama mjerne opreme
- podacima o umjeravanju
- podacima o nesigurnosti korištenih konstanti
- podacima o ponovljivosti i obnovljivosti mjernog procesa

- podacima o ranije provedenim sličnim mjerenjima
- iskustvu i znanju o svojstvima relevantnih mjerila i uzoraka

Kada se za svaki parametar nesigurnosti vrste B izračunaju mjerne nesigurnosti, kombinirana mjerna nesigurnost vrste B se izračuna:

$$u_B = \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2 + \dots + u(x_n)^2} \quad [9]$$

gdje su: u_B - kombinirana standardna nesigurnost vrste B

$u(x_n)$ - mjerne nesigurnosti parametara koji čine mjernu nesigurnost vrste B

Tablica 1: Vrste razdioba i izračun pripadajuće mjerne nesigurnosti

Table 1: Distribution types and calculation of standard measuring uncertainty

Vrsta distribucije Distribution type	Koristi se kada... Used when...	Standardna nesigurnost Standard uncertainty
Pravokutna Rectangular	... certifikat ili drugi dokument daje limite bez specificirane razine pouzdanosti (npr. 25 mL ±0,05 mL); ... je procjena dana u obliku maksimalnog raspona ($\pm a$) bez poznavanja oblika distribucije.	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
Trokutna Triangular	... je dostupna informacija o x manje limitirana nego kod pravokutne distribucije. Vrijednosti blizu x su vjerojatno blizu granica. ... je procjena dana u obliku maksimalnog raspona ($\pm a$) opisanog simetričnom distribucijom.	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$
Normalna Normal	... je procjena dana iz ponovljenih promatranja procesa koji nasumično varira.	$u(x) = s$
	... je procjena dana u obliku standardne devijacije s , relativne standardne devijacije s/x ili koeficijenta varijacije CV% bez navođenja distribucije.	$u(x) = s$ $u(x) = x(s/x)$ $u(x) = \frac{CV\%}{100} \cdot x$
	... je nesigurnost dana u obliku 95% (ili drugog) intervala pouzdanosti I bez navođenja distribucije.	$u(x) = I/2$ (za I 95%)

2.2. Ispravno iskazivanje mjernog rezultata

Samo cjelovit mjerni rezultat omogućuje ispravno tumačenje mjernog rezultata i donošenje pouzdanih odluka na poznatoj razini rizika. Cjelovit mjerni rezultat sastoji se od najbolje aproksimacije mjerene veličine (M), mjerne nesigurnosti (u) i mjerne jedinice (Mj). Mjerni rezultat može biti proizvod samo jednog mjerenja. U slučajevima kada se mjerenje iste mjerene veličine opisuje više puta, tada mjernim rezultatom smatramo srednju aritmetičku vrijednost rezultata ponavljanih mjerenja. Iskazivanje mjernog rezultata kao raspona vrijednosti određenog najboljom procjenom mjerene veličine i mjernom nesigurnošću primjenjivo je na sve mjerne rezultate u: vrhunskom mjeriteljstvu, znanosti, zakonskom mjeriteljstvu, industriji, gospodarstvu, zdravstvu i trgovini.

Kada se mjerni rezultat iskazuje prevelikom brojem znamenki, on je nepregledan i ostavlja lažan dojam o velikoj točnosti mjerenja. Zato, radi vjerodostojnosti rezultat treba zaokružiti na upravo toliki broj znamenki koji odgovara točnosti mjerenja, bez «šume» nepotrebnih znamenki. Osnovni je uvjet da se zaokruživanjem (smanjenjem broja znamenki) ne poveća nesigurnost mjernog rezultata. Prema «Pravilniku o zaokruživanju» (Internet-«Interaktivni testovi») suvišne znamenke izostavljamo, pri čemu posljednju znamenku ne mijenjamo: a) ako je prva ispuštena znamenka desno od nje manja od 5, b) povećavamo za 1 ako je prva ispuštena znamenka desno od nje veća od 5, ili c) ako iza znamenke 5 postoje znamenke veće od 0. Ako se ispušteni dio sastoji samo od znamenke 5, zaokružuje se tako da se posljednja zadržana znamenka promijeni u najbližu parnu. Na taj se način smanjuje sistematsko odstupanje uzrokovano zaokruživanjem, jer je vjerojatnost parnih i neparnih znamenki podjednaka, pa je i zaokruživanje na dolje i na gore jednako vjerojatno. (npr. 24,75 zaokružili bismo na 24,8, a 226,65 zaokružili bismo na 226,6).

Iskazivanje cjelovitog mjernog rezultata treba prilagoditi namjeni, zadržavajući pri tome osnovna načela međunarodnog dogovora. Radi toga su predložene tri razine iskazivanja mjernog rezultata:

a) Visoka razina (V razina)

Visoka razina iskazivanja rezultata koristi se npr. u znanstvenim radovima, dokumentima vrhunskog mjeriteljstva i sl. Mjerni rezultat treba sadržavati sve relevantne podatke koji omogućuju upotrebu, provjeru i obnavljanje navedenog rezultata i njegove mjerne nesigurnosti.

b) Srednja razina (S razina)

Srednja razina iskazivanja rezultata koristi se npr. u stručnim radovima, izvješćima industrijskih laboratorija i sl. Mjerni rezultat treba sadržavati najbolju aproksimaciju mjerne veličine, tj. ispravljenu izmjerenu vrijednost (M_i), zatim standardnu nesigurnost (u) i broj stupnjeva slobode kada je veći od nule:

$$M_i = (M \pm u)(M), (v)$$

c) Niska razina (N razina)

Niska razina iskazivanja rezultata koristi se npr. u svakodnevnom rutinskom radu. Mjerni rezultat iskazuje se izmjerenom vrijednošću i mjernom jedinicom s tolikim brojem znamenki da je nesigurnost zaokruživanja jednaka ili manja od četvrtine ukupne mjerne nesigurnosti.

Treba napomenuti da norma EN ISO/IEC 17025:2000 ne zahtijeva navođenje stupnjeva slobode pored rezultata analize i pripadajuće mjerne nesigurnosti.

Premda postoje jasna matematička pravila o zaokruživanju broja, još ne postoji općeprihvaćena metoda određivanja brojnog mjesta na kojemu mjerni rezultat iskazan na N razini treba zaokružiti.

2.3. Određivanje broja značajnih znamenki mjerne nesigurnosti

Mjerna nesigurnost, prema međunarodnom dogovoru, iskazuje se s dvije značajne znamenke.

Pravila za određivanje broja značajnih znamenki nekog broja su: sve su znamenke, osim ničice, značajne; ničice između značajnih znamenki su značajne; ničice na kraju broja, a iza decimalnog zareza, značajne su; ničice ispred prve značajne znamenke broja nisu značajne; status ničica na kraju cijelog broja nije određen, tj. one mogu biti značajne ili ne, pa je u tom slučaju najbolje pisati broj u eksponencijalnom obliku (npr. 8×10^1 ima jednu značajnu znamenku, a $7,0 \times 10^1$ ima dvije značajne znamenke).

2.3.1. Primjer izračuna mjerne nesigurnosti za rezultate analiza mliječne masti utvrđene IR metodom

Pretpostavimo, u jednom uzorku mlijeka odredili smo sadržaj masti IR metodom obnavljanjem u 3 serije po 20 ponavljanja. Za svaku seriju izračunali

smo aritmetičku sredinu i standardnu devijaciju pomoću izraza [3] i [4]. Prikaz serija rezultata mjerenja s ponavljanjima pokazan je u tablici 2.

Tablica 2: Sadržaj mliječne masti u 20 ponavljanja, 3 serije te izračunate aritmetičke sredine i standardne devijacije

Table 2: Results for milk fat content in 20 repetitions, 3 series and calculated arithmetic means and standard deviations

Ponavljanje Repetition	Seriya 1 (%) Series 1 (%)	Seriya 2 (%) Series 2 (%)	Seriya 3 (%) Series 3 (%)
1	3,10	3,11	3,11
2	3,11	3,10	3,12
3	3,09	3,12	3,10
4	3,12	3,11	3,11
5	3,11	3,11	3,10
6	3,11	3,12	3,11
7	3,12	3,12	3,12
8	3,10	3,10	3,13
9	3,10	3,11	3,10
10	3,11	3,10	3,09
11	3,12	3,12	3,10
12	3,09	3,11	3,11
13	3,10	3,10	3,11
14	3,11	3,11	3,12
15	3,12	3,12	3,11
16	3,11	3,11	3,09
17	3,11	3,11	3,10
18	3,12	3,12	3,11
19	3,11	3,11	3,10
20	3,10	3,10	3,11
\bar{X}_{SR}	3,108	3,1105	3,1063
s	0,009515	0,007592	0,008951

Konstanta K je kvadrat najveće standardne devijacije, $K=0,009515^2$, pa iz izraza za težinske faktore [7] izračunamo:

$$W_1 = 1.000000$$

$$W_2 = 1.570776$$

$$W_3 = 1.129927$$

Standardnu devijaciju opće srednje vrijednosti izračunavamo prema izrazu [8]: $s_{sr} = 0,053563$ % mliječne masti.

Standardna devijacija opće srednje vrijednosti zapravo je mjerna nesigurnost vrste A (u_A) jer pretpostavljamo da se radi o normalnoj razdiobi rezultata (tablica 1) pa je $u(x) = s$.

Sljedeći korak je procjena mjerne nesigurnosti vrste B. Treba procijeniti sve faktore koji doprinose ukupnoj mjernoj nesigurnosti vrste B:

- nesigurnost koja je povezana s pomakom (eng. drift) od posljednje kalibracije. Taj pomak je izračunat na temelju iskustva prijašnjih kalibracija i iznosi npr. $\pm 0,002$ % mliječne masti.
- nesigurnost koja je povezana sa samim instrumentom tj. pomakom koji je naveden u tehničkoj specifikaciji. Taj pomak iznosi npr. $0,001$ % mliječne masti.

Pretpostavimo da se u oba slučaja radi o normalnoj razdiobi (tablica 1), pa je $u(x) = s$.

Mjerna nesigurnost Vrste B izračuna se pomoću izraza [9] i iznosi:

$$u_B = 0,05477 \text{ \% mliječne masti}$$

Kombinirana standardna mjerna nesigurnost izračunava se pomoću izraza [1] i dobije se rezultat:

$$u = 0,076607 \text{ \% mliječne masti}$$

Proširena mjerna nesigurnost dobije se množenjem kombinirane standardne nesigurnosti s faktorom k koji obično iznosi 2.

Dakle, proširena mjerna nesigurnost u ovom slučaju bila bi: $U = 0,15$ % mliječne masti. Svaki analitičar slobodno može uvrstiti dodatne parametre za koje smatra da pridonose proračunu ukupne mjerne nesigurnosti.

3. Međulaboratorijske usporedbe

Međulaboratorijske usporedbe provode se radi vlastite provjere kvalitete rada laboratorija. Tim usporedbama procjenjuje se stupanj demonstrirane ekvivalencijske sposobnosti mjerenja različitih laboratorija i određuje "najbolja vrijednost" za određeno mjerenje. U posebnom slučaju međulaboratorijskim usporedbama procjenjuje se rezultat mjerenja u odnosu na "metrološki sljedivu" vrijednost, tj. na certificirani ili sekundarni referentni materijal (sljedljiv do certificiranog referentnog materijala). Međulaboratorijske usporedbe su obvezne za svaki akreditirani laboratorij normom EN ISO/IEC 17025:2000 i EN ISO/IEC 9001:2000 budući je međulaboratorijskom usporedbom rezultata ujedno zadovoljen i kriterij sljedivosti rezultata mjerenja. Te usporedbe rezultata mjerenja mogu biti organizirane kao: a) međulaboratorijske usporedbe izvođenja metoda (eng. Proficiency testing) i b) međulaboratorijske kolaborativne studije (eng. Collaborative studies). U međulaboratorijskim usporedbama izvođenja metoda koriste se

isključivo odobrene i validirane metode. U slučaju kada se radi o uzorcima za kontrolu i/ili rekaliciraciju instrumenta, obvezno se uz uzorke dostavljaju i njihovi referentni rezultati. Sama organizacija međulaboratorijskih usporedbi izvođenja metoda temelji se na dokumentu "International Harmonized protocol for Proficiency Testing of Chemical Analytical laboratories" kojega su zajednički usuglasili AOAC/ISO/IUPAC, a FIL-IDF usvojio u dokumentu "Quality Assurance and proficiency Testing" uvažavajući određene specifičnosti karakteristične za analize mlijeka i mliječnih proizvoda. Tim dokumentima opisane su smjernice za postavljanje protokola: organizacija provjera, frekvencije pokusa, pripreme uzoraka, utvrđivanje dodijeljene vrijednosti, izbor metoda, statističke analize i prikazivanje rezultata. Suprotno, kolaborativne studije koriste se za utvrđivanje izvedbenih karakteristika određenih analitičkih metoda radi prihvaćanja nove, te poboljšanja i/ili modifikacije već postojeće metode.

Kvaliteta rada Referentnog laboratorija^{*}, odnosno sljedivost rezultata mjerenja za mlijeko i mliječne proizvode, provjerava se međulaboratorijskim usporedbama mjerenja certificiranog referentnog materijala i sekundarnog referentnog materijala sljedivog do certificiranog referentnog materijala - s europskim analitičkim laboratorijima Njemačke, Švicarske, Francuske, Italije i Slovenije.

4. Unutrašnja kontrola kvalitete

Unutrašnja kontrola kvalitete temelji se na verifikaciji izvedbe svake metode prije početka analiziranja uzoraka. Verifikacija obuhvaća sljedeće parametre: a) provjeru slijepa probe, b) provjeru prenosivosti prethodnog uzorka (carry over), c) provjeru ponovljivosti rezultata, d) provjeru stabilnosti instrumenata ("pilot uzorci"), e) provjeru izvedbe pomoću kontrolnih uzoraka. Svi parametri moraju biti u granicama zadanim standardom ili uputama proizvođača instrumenta. Ako se radi o metodama koje nisu standardizirane, kriterij prihvatljivosti metode određuje laboratorij. Ukoliko samo jedan od tih parametara nije u zadanim granicama, mora se izvršiti popravna radnja, a zatim se smije izvršiti mjerenje uzorka. Mjerenja se izvode u nekoliko ponavljanja; odredi se srednja vrijednost, a rezultat je najbolja procjena mjerenja. U analitičko izvješće potom se upisuje vrijednost najbolje procjene mjerenja i vrijednost mjerne nesigurnosti metode.

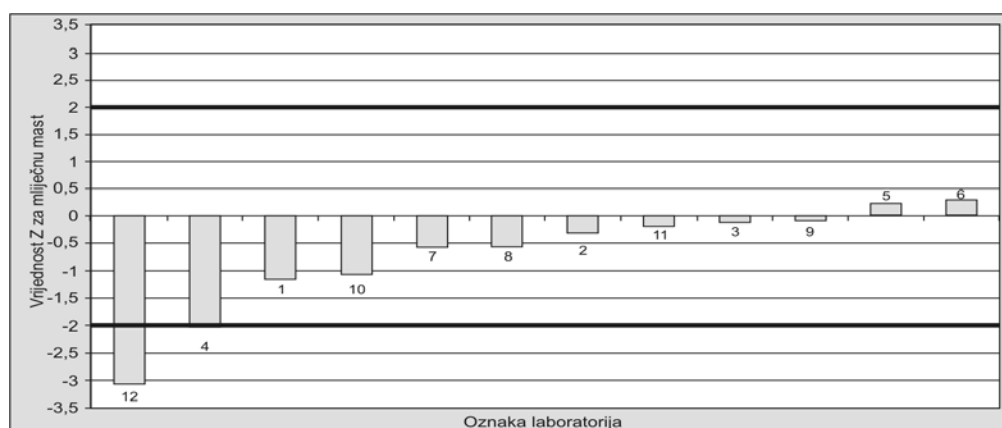
^{*} Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zavod za mljekarstvo, Referentni laboratorij.

5. Organizacija međulaboratorijskih provjera

Između ostalih djelatnosti, svaki Referentni laboratorij mora organizirati međulaboratorijske provjere uspješnosti izvođenja metoda (eng. Proficiency testing) za druge analitičke laboratorije. Neovisno o vrsti analize koje će se koristiti za međulaboratorijsku provjeru mjerenja, organizacijska shema obuhvaća: a) pripremu, test homogenosti i verifikaciju uzoraka, b) raspodjelu uzoraka u skladu s dogovorenim rasporedom i c) dodjelu šifre (broj ili znak) svakom analitičkom laboratoriju. Nakon izvršenog mjerenja analitička izvješća pojedinačnih laboratorija prosljeđuju se Referentnom laboratoriju radi prosudbe vjerodostojnosti rezultata. Rezultati statističke analize rezultata i ocjena izvedbe metode dostavljaju se istovremeno svim analitičkim laboratorijima koji su sudjelovali u provjeri uspješnosti izvođenja metode. Analitički laboratoriji kojima je nisko ocijenjena izvedba metode, na vlastiti zahtjev mogu dobiti savjete za popravne radnje. Učestalost organiziranja međulaboratorijskih provjera uspješnosti izvođenja metoda prvenstveno je uvjetovana nacionalnom legislativom i dobrom laboratorijskom praksom.

6. Statistička analiza rezultata međulaboratorijskih provjera

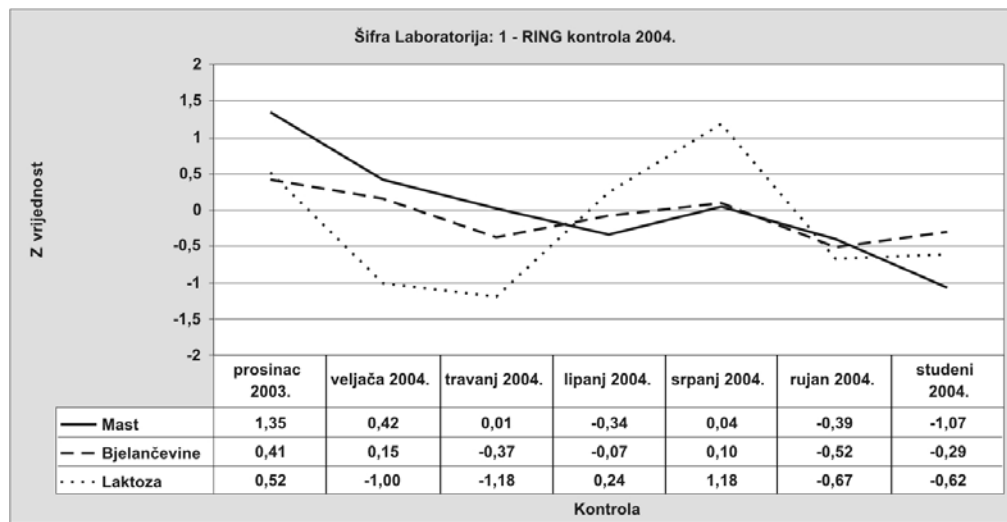
Za svaku međulaboratorijsku provjeru kvalitete rezultata analiza analitičkih laboratorija, podatci se moraju statistički analizirati jer su sastavni dio svakog analitičkog izvješća. Izvedba kvalitete mjerenja pojedinog laboratorija prikazuje se računski i grafički za svaku komponentu koja se analizira (slika 1.) Uobičajen je i godišnji prikaz rezultata uspješnosti mjerenja



Slika 1: Međulaboratorijski rezultati analiza mliječne masti za rujan 2004.

Figure 1: Proficiency testing milk fat results for September 2004

za svaki laboratorij koji je sudjelovao u međulaboratorijskoj provjeri kvalitete mjerenja (slika 2.) Zato, uz rezultat, analitičko izvješće obvezno sadrži i **z**-vrijednost, koeficijent smjera regresijskog pravca (rezultat je točniji što je vrijednosti bliže 1), te vrijednost odsjeka na osi y regresijskog pravca (eng. intercept); rezultat je točniji što je vrijednosti bliže nuli.



Slika 2: Godišnji prikaz rezultata izvedbe analiza mliječne masti, bjelančevina i laktoze laboratorija pod šifrom 1

Figure 2: Annual report of laboratory performance labelled by Code 1

Međutim, preduvjet za obradu rezultata mjerene komponente je procjena vrijednosti sistematske pogreške mjerenja (eng. bias). Jednostavnije, vrijednost biasa je veća što je veće odstupanje vrijednosti rezultata mjerenja od referentne vrijednosti. Nakon procjene biasa za dobivene rezultate mjerenja, izračunava se **z**-vrijednost:

$$z = \frac{x - X}{\sigma}$$

gdje su: x – rezultat analize koncentracije komponente

X – referentna vrijednost te komponente

σ – standardna devijacija rezultata svih laboratorija za određenu komponentu koja se mjeri

Interpretacija rezultata (z-vrijednosti):

$|z| < 2$ rezultat je zadovoljavajući

$2 \leq |z| \leq 3$ rezultat je «sumnjiv»

$|z| > 3$ rezultat je nezadovoljavajući

Zaključak

Proces približavanja Hrvatske EU, između ostalog, uvjetuje i prihvaćanje točno određenih standarda kvalitete rada svih analitičkih laboratorija. U cilju osiguranja kvalitete rezultata analiza, većina analitičkih laboratorija za mlijeko i mliječne proizvode u Hrvatskoj, također će uskoro morati započeti s pripremama prilagodbe rada laboratorija tim standardima. Iz tih razloga u radu su detaljno opisani osnovni kriteriji kvalitete rada laboratorija koji čine osnovu za akreditaciju sukladno normama HRN EN ISO 9001:2000 i/ili HRN EN ISO/IEC 17025:2000.

QUALITY ASSURANCE FOR ANALITICAL DAIRY LABORATORIES

Summary

Quality evaluation of analytical laboratories must be estimated through accuracy, precision and traceability of measurement results. In European countries, acceptable analytical results are those which come from accredited laboratories (EN ISO/IEC 17025:2000).

This paper presents examples of traceability, measurement uncertainty, inner quality control and control through the interlaboratory proficiency testing of results for milk fat. Also it demonstrates proficiency testing organization of results for fat, protein, lactose and somatic cells in milk.

Key words: traceability, measurement uncertainty, comparison of measurement results

Literatura

FIL-IDF (1999.): Quality assurance and proficiency testing. International Dairy Federation Bulletin No. 342, Bruxelles, Belgium.

FIL-IDF (1999.): Laboratory Accreditation and Proficiency Testing. International Dairy Federation Bulletin No. 344, Bruxelles, Belgium.

FIL-IDF (1984.): Quality assurance. Document 177, Bruxelles, Belgium.

FIL-IDF (2000.): Safety in Dairy Products. International Dairy Federation Bulletin No. 351, Bruxelles, Belgium.

FIL-IDF (2003.): Laboratories in transition. International Dairy Federation Bulletin No. 380, Bruxelles, Belgium.

GARFIELD, F. M., (1997.): Quality Assurance Principles For Analytical Laboratories. AOAC International.

DE BIEVRE, P., (2004.): Kemijsko mjeriteljstvo. Seminar i raspravljajonica Hrvatskog mjeriteljskog društva. Materijali. www.etfos.hr

HRN EN ISO/IEC 17025 (2000.): Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i mjeriteljskih laboratorija (ISO/IEC 17025:1999; EN ISO/IEC 17025:2000).

Adrese autora - Author's addresses:

Šimun Zamberlin, dipl. ing.

Prof. dr. sc. Neven Antunac

Prof. dr. sc. Dubravka Samaržija

Iva Horvat, dipl. ing.

Nataša Mikulec, dipl. ing.

Zrinka Kuliš, dipl. ing.

Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zavod za mljekarstvo, Zagreb

Prispjelo – Received: 02. 04. 2005.

Prihvaćeno – Accepted: 16. 05. 2005.