

Dunja Šeremešić, Vinko Rukavina

ISSN 0350-350X

GOMABN 46, 6, 496-508

Pregledni rad / Review

UDK 665.7.001.53 : 658.562 : 061.64.066.004.58.009.01(100)

## VANJSKA PROCJENA KVALITETE REZULTATA U LABORATORIJU

### Sažetak

Odsjek za kontrolu kvalitete naftnih proizvoda u Sektoru istraživanja i razvoja INE redovito od 1993. godine sudjeluje u međunarodnim poredbenim ispitivanjima motornih benzina, dizelskih goriva i goriva za mlazne motore. S obzirom na dugogodišnju praksu u međulaboratorijskim poredbenim ispitivanjima u organizaciji ASTM-a (Interlaboratory Crosscheck Program for Petroleum Products and Lubricants) u radu je dat pregled dijela statističkih pokazatelja temeljem kojih laboratorij ima kontinuirani nadzor nad procesom ispitivanja. Time se stječu nova saznanja o korištenim mjernim metodama i ugrađuje se dodatna ozbiljnost i odgovornost u laboratorijsku praksu. Osim toga, prihvatljivi rezultati postignuti tijekom međulaboratorijskih poredbenih ispitivanja pružaju osoblju laboratorija dodatnu potvrdu o ispravnom načinu rada i kakvoći postignutih rezultata.

U radu je prikazan dio statističkih parametara poredbenih ispitivanja (z-vrijednosti, relativne sustavne pogreške laboratorija, stabilnost laboratorija) koje organizatori poredbenih ispitivanja dostavljaju sudionicima u pojedinačnim i zbirnim (dvogodišnjim) izvještajima.

### 1. Uvod

Prema Uredbi o kakvoći tekućih naftnih goriva, ispitivanja tekućih naftnih proizvoda mogu izvoditi laboratoriji koji su akreditirani prema HRN EN ISO/IEC 17025. Jedan od zahtjeva HRN EN ISO/IEC 17025 je kontinuirano sudjelovanje u međulaboratorijskim poredbenim ispitivanjima (MPI). Opravdanost i potreba sudjelovanja u ovakvim ispitivanjima očituje se u slijedećem: međulaboratorijska poredbena ispitivanja osiguravaju nadzor nad laboratorijskim vještinama kroz brojne metode i proizvode omogućavajući njihova stalna poboljšanja.

Odsjek za kontrolu kvalitete naftnih proizvoda djeluje u okviru službe Centralni ispitni laboratorij i akreditiran je prema HRN EN ISO/IEC 17025 za provedbu određenih

ispitivanja tekućih naftnih proizvoda od 2002. godine. Osim svoje osnovne djelatnosti, kontrola kvalitete naftnih proizvoda i istraživačkih ispitivanja za potrebe INE, laboratorij obavlja i uslužna ispitivanja za potrebe industrije, javnih i državnih ustanova te kupaca INI-nih proizvoda kojima na taj način u svakom trenutku može dokazati kvalitetu proizvoda koje INA prodaje. Akreditacijom se korisnicima usluga dokazuje osposobljenost laboratorija za provedbu određenih ispitivanja te da su izdana izvješća o provedenom ispitivanju važeća i na tržištima izvan Hrvatske. Poredbena ispitivanja dugogodišnja su praksa Odsjeka za kontrolu kvalitete naftnih proizvoda. Stjecanjem akreditacije laboratorij je tu praksu nastavio, kako kroz neformalna ispitivanja unutar INE tako i kroz mjeriteljske institucije na svjetskoj razini.

## 2. Analiza uspješnosti laboratorija temeljem rezultata poredbenih mjerenja

Iz izvješća dostavljenih od organizatora poredbenih ispitivanja ASTM (više od 200 laboratorija sudionika) u nastavku dajemo pregled statističkih pokazatelja temeljem kojih je moguće pratiti pouzdanost i prihvatljivost rezultata mjerenja ispitnih metoda.

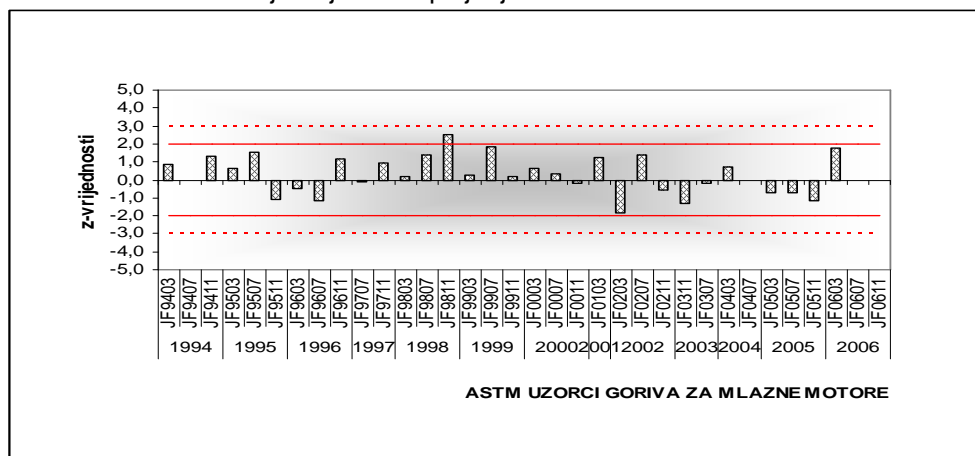
Primjeri za pojedine metode pokazuju kvalitetu rezultata mjerenja za dulje vremensko razdoblje. Za ovaj rad odabrana je jedna rutinska metoda (određivanje točke paljenja) i jedna nerutinska, potenciometrijska, (određivanje sadržaja merkaptana) u gorivu za mlazne motore.

*Opis z-vrijednosti kao važnog statističkog pokazatelja kvalitete rezultata mjerenja*

-z-vrijednost je broj koji prikazuje položaj pojedinog rezultata u grupi. Vrijednosti  $z > 2$  i  $z < -2$  pokazuju da se u laboratoriju ponavlja sustavna pogreška.

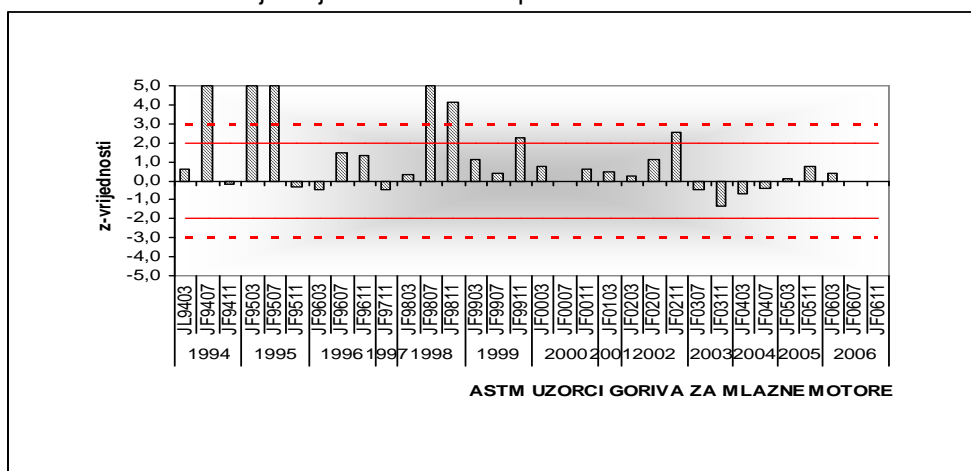
Transformacijom u z- vrijednosti rezultati mjerenja se opisuju kao udio devijacije pojedinog rezultata u standardnoj devijaciji ( $z = (xi-X)/\sigma$ ). Dobivaju se grafički prikazi sa skalom u jedinicama standardne devijacije. Rezultati su interpretirani prema kriteriju prihvatljivosti z-vrijednosti odgovarajućeg protokola<sup>[4]</sup>.

Grafikon 1: Kvaliteta mjerenja točke paljenja metodom ASTM D-56



U promatranom razdoblju laboratorij je većinu rezultata ostvario na udaljenosti dvije standardne devijacije od srednje vrijednosti (zadovoljavajući rezultati  $-2 < z < 2$ ). U samo jednom slučaju rezultat mjerenja je bio upitan ( $2 < z < 3$ ). Kako nije utvrđen konkretan uzrok ovom upitnom rezultatu, nesavršenost mjerenja jedini je odgovor na postojanje ovakvog rezultata. Međutim, rezultat je prihvatljiv za šire kriterije: usporedljivost metode ( $R_{ASTM D 56}$ ) i usporedljivost izračunatu za pojedini krug ispitivanja ( $R_{SVIH LAB}$ ). Cilj svakog laboratorija je da  $z$  – vrijednost teži nuli (izvršni rezultati).

Grafikon 2: Kvaliteta mjerenja količine merkaptana metodom ASTM D 3227



Na grafikonu 2 uočava se da su rezultati laboratorija u početnoj fazi poredbenih ispitivanja izvan granica prihvatljivosti,  $z > 3$ . Prema udjelu izvršnih ( $-1 < z < 1$ ), zadovoljavajućih ( $1 < z < 2$ ,  $-2 < z < -1$ ), upitnih ( $2 < z < 3$ ,  $-3 < z < -2$ ) i nezadovoljavajućih ( $z > 3$  i  $z < -3$ ) rezultata može se reći da je sustavnim praćenjem svih faktora koji utječu na rezultate mjerenja sadržaja merkaptana u mlaznom gorivu postignuto znatno poboljšanje procesa što su prepoznali i ocjenitelji laboratorija. Od 2006. godine ova metoda je u akreditiranom području laboratorija.

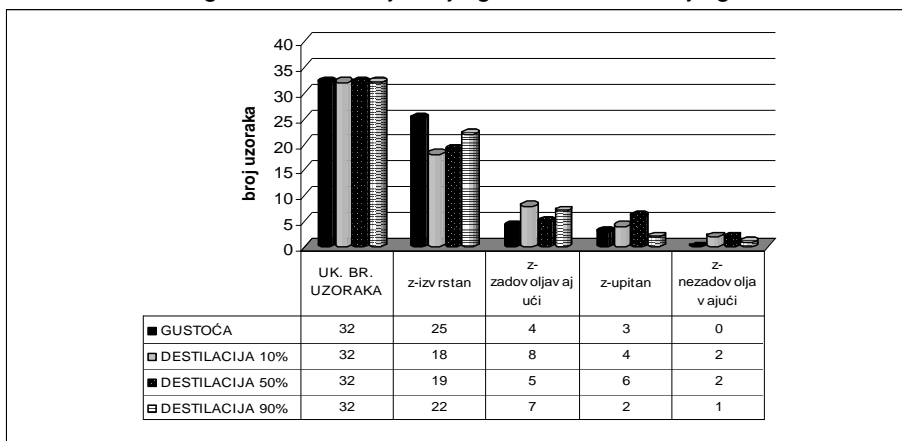
Na ovaj način laboratorij prati sve metode ispitivanja uključene u MPI-ASTM program. Na grafikonima 3A, 3B, 3C, prikazan je udio izvršnih, zadovoljavajućih, upitnih i nezadovoljavajućih rezultata od ukupnog broja mjerenja gustoće i destilacije za tri vrste goriva.

Navedeni primjeri prihvatljivosti rezultata za dvije ispitne metode pokazuju najveći udio izvršnih rezultata ( $z$  oko nule) i zadovoljavajućih rezultata ( $-2 < z < 2$ ).

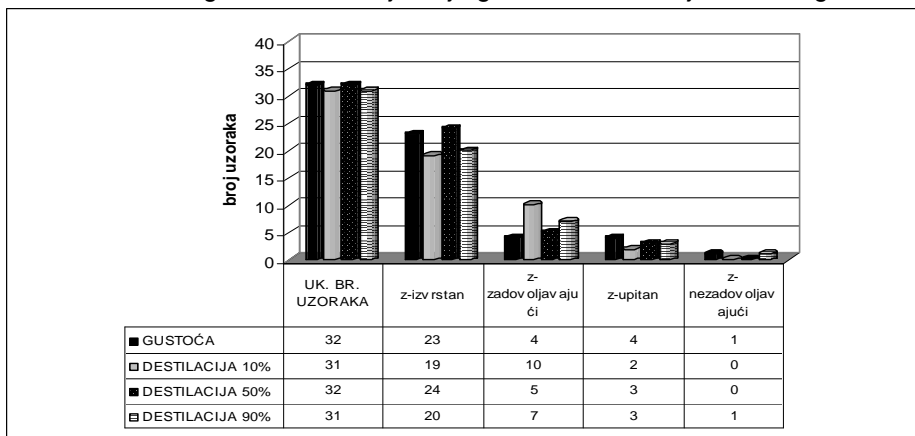
Prisutnost upitnih i nezadovoljavajućih rezultata ukazuje na nužnost preispitivanja postupaka mjerenja.

Tablice 1, 2, 3 i grafikon 1-1, 2-2, 3-3 prikazuju vrijednosti relativnih sustavnih pogrešaka mjerenja gustoće (izvor dvogodišnji zbirni izvještaji<sup>[3]</sup>). Istražen je značaj toga parametra za tri goriva i evidentiran kao signifikantan (S) ili nesignifikantan (NS).

Grafikon 3.A: Pregled kvalitete mjerenja gustoće i destilacije goriva za mlazne motore

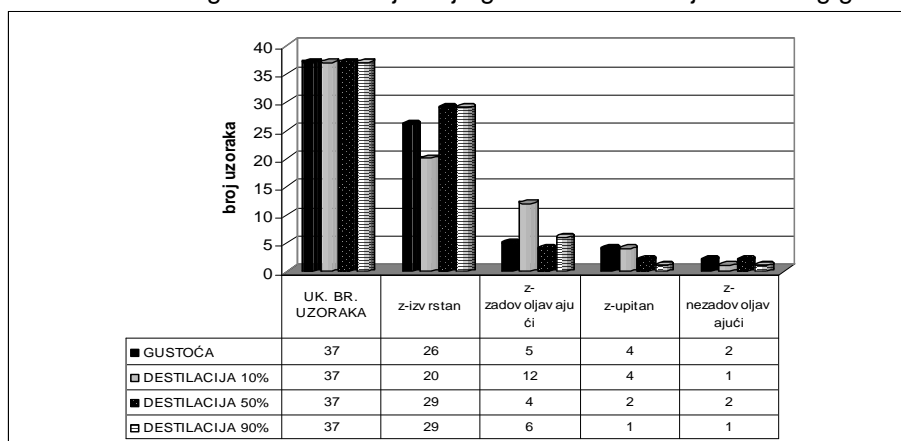


Grafikon 3.B: Pregled kvalitete mjerenja gustoće i destilacije motornog benzina



Kod goriva za mlazne motore relativne sustavne pogreške u promatranom vremenskom periodu bile su nesignifikantne (posljedica su nesavršenosti mjerenja). Kod motornog benzina signifikantnost je evidentirana samo u jednom slučaju a kod dizelskog goriva u tri slučaja. Ovakve spoznaje od izuzetne su važnosti i laboratorij ih koristi kao smjernice za dodatna poboljšanja cjelokupnog laboratorijskog sustava.

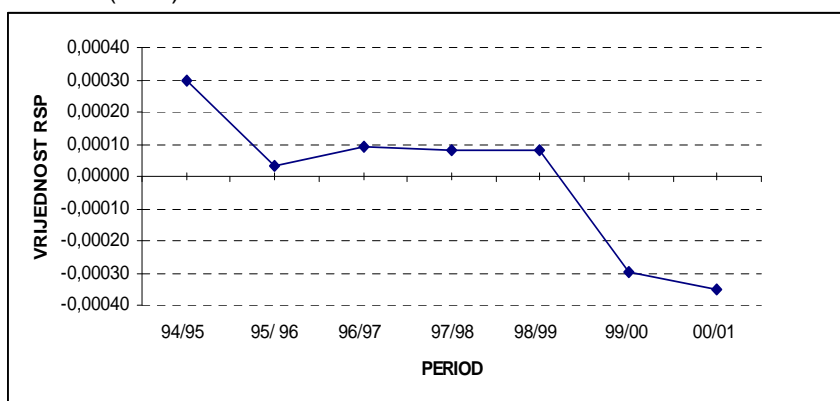
Grafikon 3.C: Pregled kvalitete mjerenja gustoće i destilacije dizelskog goriva



Tablica 1: Pregled relativnih sust. pogrešaka mjerenja gustoće goriva za mlaz. motore

RAZDOBLJE	RELATIVNE SUSTAVNE POGREŠKE	SIGNIFIKANTNE (S) NESIGNIFIKANTNE (NS)
94/95	0,00030	NS
95/96	0,00004	NS
96/97	0,00009	NS
97/98	0,00008	NS
98/99	0,00008	NS
99/00	-0,00030	NS
00/01	-0,00035	NS

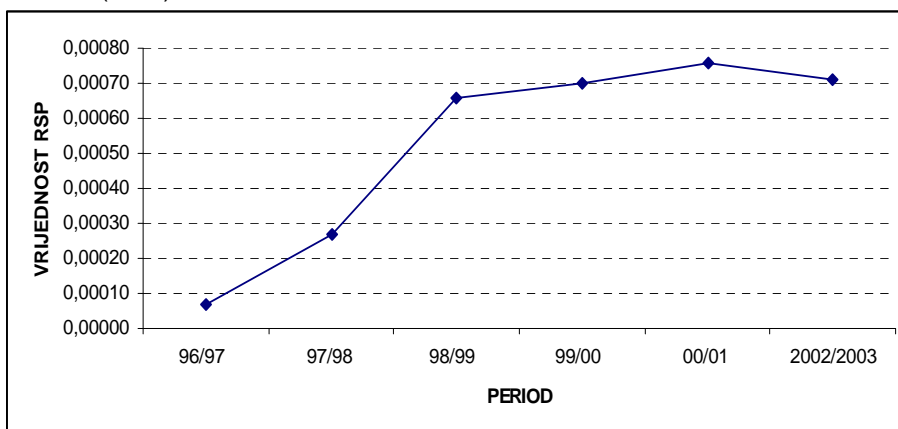
Grafikon 1-1: Pregled relativnih sustavnih pogrešaka mjerenja gustoće goriva za mlazne motore (RSP)



Tablica 2: Pregled relativnih sustavnih pogrešaka mjerenja gustoće motornog benzina

RAZDOBLJE	RELATIVNE SUSTAVNE POGREŠKE	SIGNIFIKANTNE (S) NESIGNIFIKANTNE (NS)
96/97	0,00007	NS
97/98	0,00027	NS
98/99	0,00066	NS
99/00	0,00070	S
00/01	0,00076	NS
2002/2003	0,00071	NS

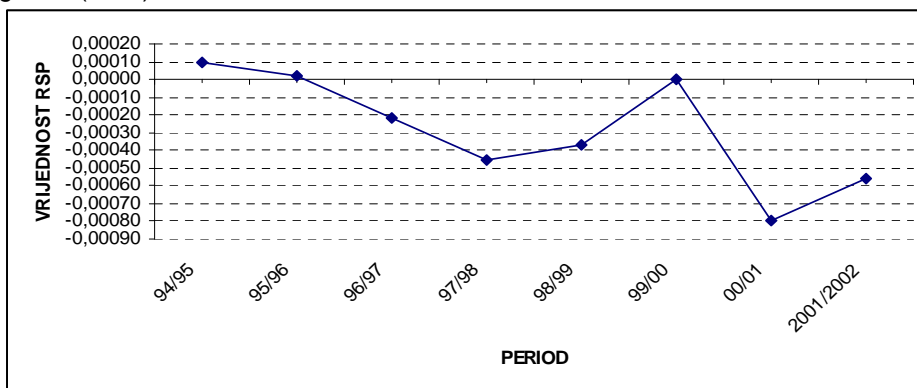
Grafikon 2-2: Pregled relativnih sustavnih pogrešaka mjerenja gustoće motornog benzina (RSP)



Tablica 3: Pregled relativnih sustavnih pogrešaka mjerenja gustoće dizelskog goriva

PERIOD	RELATIVNE SUSTAVNE POGREŠKE	SIGNIFIKANTNE (S) NESIGNIFIKANTNE (NS)
94/95	0,00010	NS
95/96	0,00002	NS
96/97	-0,00022	NS
97/98	-0,00045	S
98/99	-0,00037	NS
99/00	0,00000	NS
00/01	-0,00080	S
2001/2002	-0,00056	S

Grafikon 3-3: Pregled relativnih sustavnih pogrešaka mjerenja gustoće dizelskog goriva (RSP)



Tablice 4,5,6 i grafikon 4-4, 5-5, 6-6, prikazuju preciznost laboratorija relativno prema grupi u pojedinom dvogodišnjem periodu. Preciznost je definirana kao standardna devijacija najmanje 4 ili najviše 6 devijacija mjerenja (u ovom radu mjerenja gustoće) pojedinog laboratorija u dvogodišnjem periodu za određenu vrstu goriva.

Izdvojeni su laboratoriji najvećih preciznosti i laboratoriji najmanjih preciznosti te analizirani prema kriteriju Preciznost metode ASTM D 1298-usporedljivost (R ASTM). Preciznost laboratorija mjera je stabilnosti laboratorija.

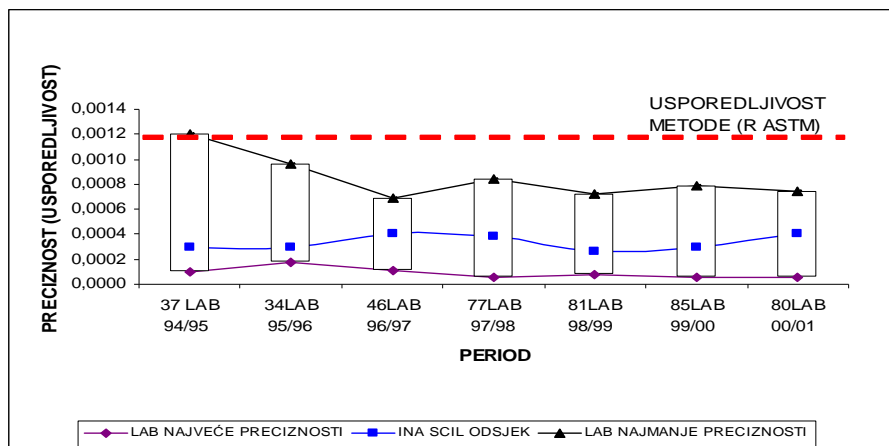
Tablica 4: Preciznost laboratorija - mjera stabilnosti mjerenja gustoće goriva za mlazne motore

PERIOD	BROJ LAB.	LABORATORIJ NAJVEĆE PRECIZNOSTI	ODSJEK	LABORATORIJ NAJMANJE PRECIZNOSTI	REALNA PRECIZNOST METODE USPOREDLJ. (r PRIME)
94/95	37	0,0001	0,0003	0,0012	0,0020
95/96	34	0,0002	0,0003	0,0010	0,0017
96/97	46	0,0001	0,0004	0,0007	0,0012
97/98	77	0,0001	0,0004	0,0008	0,0013
98/99	81	0,0001	0,0003	0,0007	0,0011
99/00	85	0,0001	0,0003	0,0008	0,0012
00/01	80	0,0001	0,0004	0,0007	0,0011
PRECIZNOST METODE ASTMD1298 - USPOREDLJIVOST(R ASTM) 0,0012					

Prema navedenim podacima u tablici 4 i grafikonu 4-4, možemo reći da su kod ispitivanja gustoće goriva za mlazne motore svi laboratoriji dobivali rezultate u skladu s promatranim kriterijem Preciznost metode ASTM D 1298 - usporedljivost (R ASTM):

0,0012. Laboratoriji najveće preciznosti mjerili su s preciznošću u rasponu od 0,0001-0,0002, laboratoriji najmanje preciznosti mjerili su s preciznošću u rasponu od 0,0007-0,0012, a Odsjek za kontrolu kvalitete naftnih proizvoda s preciznošću od 0,0003-0,0004.

Grafikon 4-4: Preciznost laboratorija - mjera stabilnosti mjerenja gustoće goriva za mlazne motore



Tablica 5: Preciznost laboratorija - mjera stabilnosti mjerenja gustoće motornog benzina

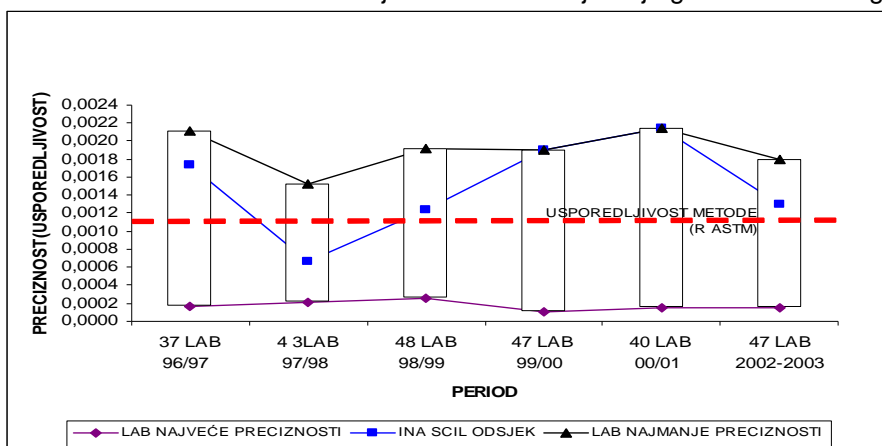
PERIOD	BR. LAB.	LABORATORIJ NAJVEĆE PRECIZNOSTI	ODSJEK	LABORATORIJ NAJMANJE PRECIZNOSTI	REALNA PRECIZNOST METODE USPOREDLJIVOST (r PRIME)
96/97	37	0,0002	0,0017	0,0021	0,0031
97/98	43	0,0002	0,0008	0,0015	0,0022
98/99	48	0,0003	0,0012	0,0019	0,0023
99/00	47	0,0001	0,0019	0,0019	0,0020
00/01	40	0,0002	0,0022	0,0022	0,0023
2002/2003	47	0,0002	0,0013	0,0018	0,0024
PRECIZNOST METODE ASTM D 1298 - USPOREDLJIVOST (R ASTM) 0,0012					

Prema navedenim podacima u tablici 5 i grafikonu 5-5, možemo reći da kod ispitivanja gustoće motornog benzina laboratoriji najmanje preciznosti odstupaju od promatranog kriterija Preciznost metode ASTM D 1298 - usporedljivost (R ASTM): 0,0012. Laboratoriji najveće preciznosti mjerili su s preciznošću u rasponu od 0,0001-0,0003, laboratoriji najmanje preciznosti mjerili su s preciznošću u rasponu od 0,0015-0,0022,



a Odsjek za kontrolu kvalitete naftnih proizvoda s preciznošću od 0,0012-0,0022. Ovo odstupanje može se tumačiti specifičnom formulacijom motornog benzina te periodom ispitivanja.

Grafikon 5-5: Preciznost lab. - mjera stabilnosti mjerenja gustoće motornog benzina



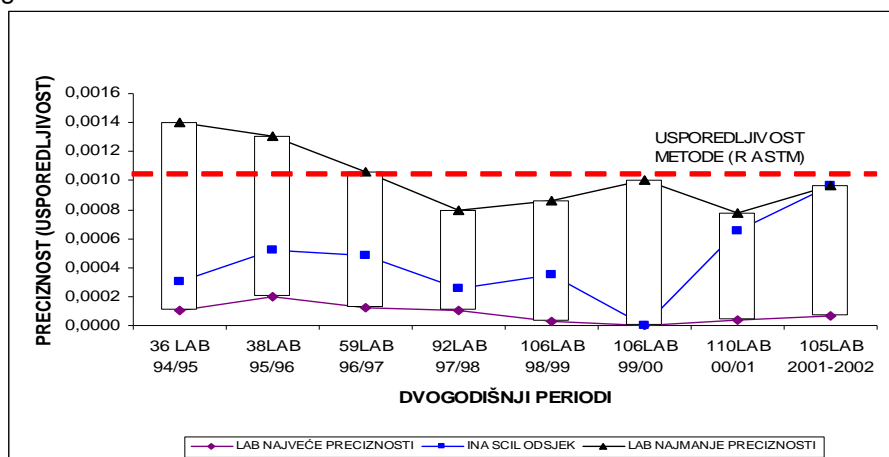
Tablica 6: Preciznost laboratorija - mjera stabilnosti mjerenja gustoće dizelskog goriva

PERIOD	BR. LAB.	LABORATORIJ NAJVEĆE PRECIZNOSTI	ODSJEK	LABORATORIJ NAJMANJE PRECIZNOSTI	REALNA PRECIZNOST METODE USPOREDLJIVOST (r PRIME)
94/95	36	0,0001	0,0003	0,0014	0,0016
95/96	38	0,0002	0,0005	0,0013	0,0021
96/97	59	0,0001	0,0005	0,0011	0,0018
97/98	92	0,0001	0,0003	0,0008	0,0013
98/99	106	0,0000	0,0004	0,0009	0,0013
99/00	106	0,0000	0,0000	0,0010	0,0019
00/01	110	0,0000	0,0007	0,0008	0,0013
2001/2002	105	0,0001	0,0010	0,0010	0,0014
PRECIZNOST METODE ASTM D 1298 - USPOREDLJIVOST (R ASTM) 0,0012					

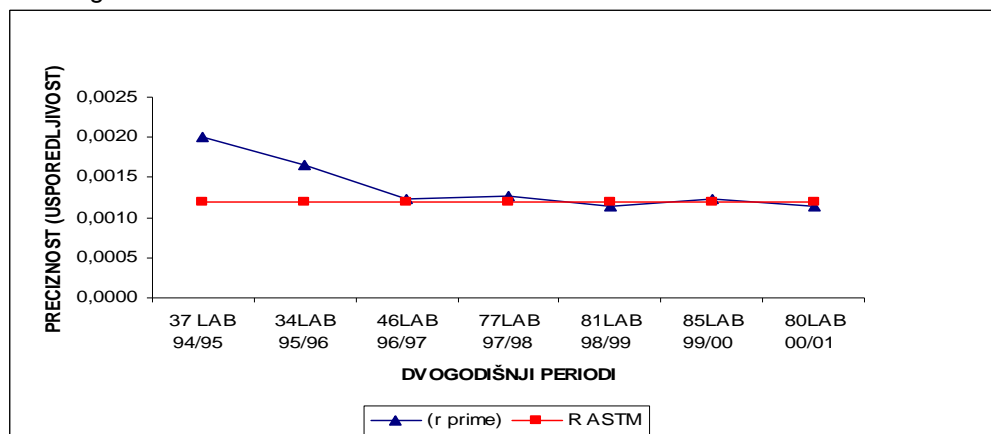
Prema navedenim podacima u tablici 6 i grafikonu 6-6, možemo reći da kod ispitivanja gustoće dizelskog goriva laboratoriji najmanje preciznosti odstupaju od promatranog kriterija Preciznost metode ASTM D 1298 - usporedljivost (R ASTM): 0,0012 u dva slučaja (period 94/95, 95/96). Laboratoriji najveće preciznosti mjerili su s preciznošću u rasponu od 0,0000-0,0002, laboratoriji najmanje preciznosti mjerili su s preciznošću

u rasponu od 0,0008-0,0014, a Odsjek za kontrolu kvalitete naftnih proizvoda s preciznošću od 0,0000-0,0010.

Grafikon 6-6: Preciznost laboratorija - mjera stabilnosti mjerenja gustoće dizelskog goriva



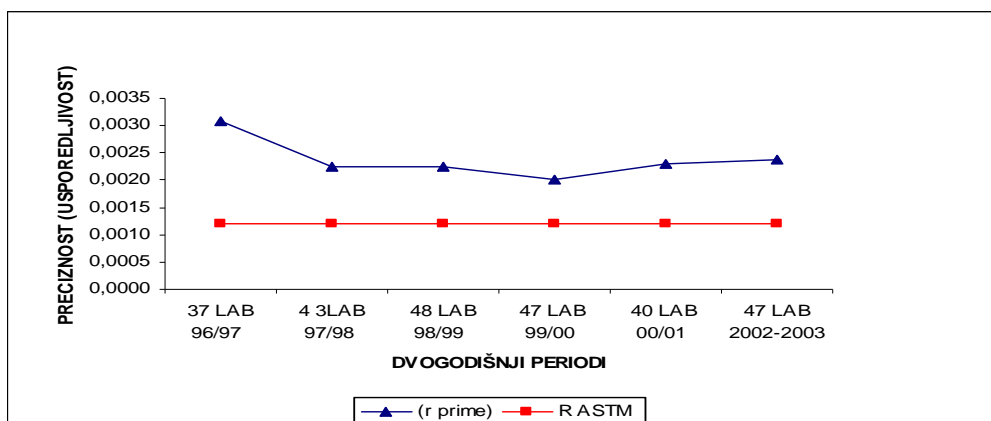
Grafikon 10: Realna preciznost metode u korelaciji s preciznošću metode – ASTM D 1298 – gorivo za mlazne motore



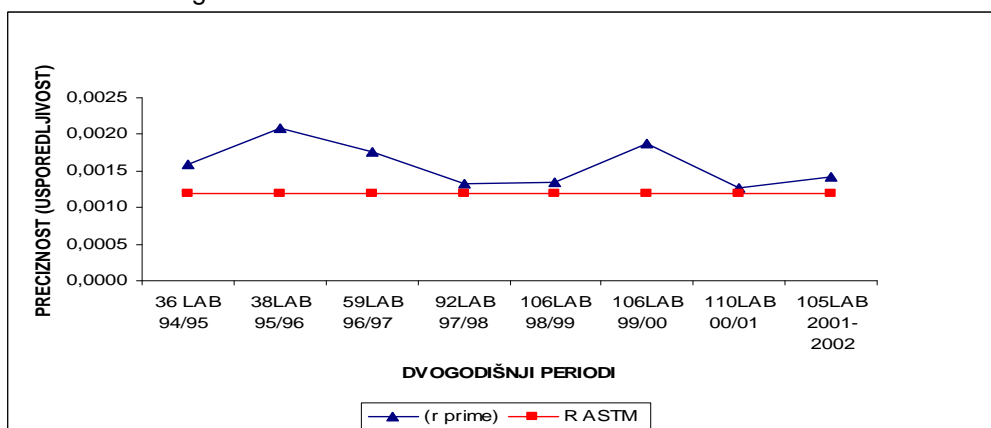
Preciznosti svih laboratorija objedinjene zajedničkom preciznošću (r-prime) predstavljaju realnu preciznost metode (vidi tablice 4,5,6). r-prime stavljena u odnos sa preciznošću metode (R ASTM) daje podlogu za procjenu sistavne pogreške metode. Laboratoriji kroz ovakve programe stalno validiraju kriterije postavljene u

metodama i mjerodavnim institucijama ukazuju na potrebu eventualnih izmjena, poboljšanja. Ovom u prilog govore grafikoni 10,11,12.

Grafikon 11: Realna preciznost metode u korelaciji s preciznošću metode – ASTM D 1298 – motorni benzin



Grafikon 12: Realna preciznost metode u korelaciji s preciznošću metode – ASTM D 1298 – dizelsko gorivo



U slučaju goriva za mlazne motore laboratoriji u recentnom razdoblju (96/97-00/01) pokazuju slaganje sa zahtjevima metode (R ASTM) =0,0012 dok u razdoblju 94/95 i 95/96 postoji odmak r prime =0,0017, r prime =0,0020. To proizlazi iz činjenica da je danas laboratorijima na raspolaganju veliki izbor načina provjere rada, te da ih evidentno sve više primjenjuju (graf. 10).

Da su uzorci motornog benzina vrlo zahtjevni ukazuju i podaci da laboratoriji u cijelom promatranom razdoblju (96/97-2002/2003) pokazuju određeni odmak  $r$  prime  $=0,0020$  najmanje,  $r$  prime  $=0,0030$  najviše od zahtjeva metode (R ASTM) $=0,0012$  (graf. 11).

U slučaju dizelskog goriva laboratoriji u razdoblju od 94/95 pa do 96/97 pokazuju određeni odmak  $r$  prime  $=0,0015$  najmanje,  $r$  prime  $=0,0021$  najviše od zahtjeva metode (R ASTM)  $=0,0012$ . U razdoblju 97/98 i 98/99 laboratoriji pokazuju slaganje, dok u razdoblju 99/00 - 2001/2002 ponovno postoji odmak  $r$  prime  $=0,0014$  najmanje,  $r$  prime  $=0,0019$  najviše.

Kod ispitivanja gustoće u odabranom vremenskom intervalu evidentna je različita preciznost cijele grupe ( $r$  prime) kada se promatraju naftni proizvodi različitog sastava. Prema preporukama ASTM-a takve situacije su realne.

### 3. Zaključak

Međulaboratorijska poredbena ispitivanja daju svakom laboratoriju mogućnost da provjeri višegodišnje iskustvo i sofisticiranu opremu izvan laboratorija od strane nezavisnih ocjenitelja.

Vanjska i neovisna procjena točnosti rezultata ispitivanja objektivno govori o radu laboratorija i pouzdanosti rezultata ispitivanja.

Deset godina sudjelovanja u međulaboratorijskim poredbenim ispitivanja, predstavlja za laboratorij značajnu referencu ali i dokaz da interni postupci nadzora sustava kvalitete u laboratoriju dobro funkcioniraju.

## EXTERNAL QUALITY EVALUATION OF LABORATORY RESULTS

### *Abstract*

*Since 1993 the department for oil products quality control within INA research and development has been regularly participating in international crosscheck tests of motor petrol, diesel fuel and jet engine fuels. Considering this long term experience in interlaboratory crosscheck tests within ASTM organization (Interlaboratory Crosscheck Program for Petroleum Products and Lubricants) this paper offers a part of statistical indicators based on which the laboratory has the constant control over the testing process. This provides new information on measuring methods which are used and it contributes to seriousness and responsibility in laboratory practice. Nevertheless, the acceptable results gained through the interlaboratory crosscheck program provide additional*

confirmation on the correct test methods and quality of the obtained results for the laboratory staff.

The paper shows a part of statistical parameters of crosscheck tests (z-value, relative lab system errors, laboratory stability) which the organizers of crosscheck tests deliver to their participants in individual and collective (two years) reports.

## Literatura

- [1]. G.Counotte, D.Van Dijk, D.C.Van Loenen-Imming, W.Oussoren, B.Van der Vat, R.G.Visser, "Selection, use and interpretation of proficiency testing (PT) schemes by laboratories Edition 1.0- 2000"
- [2]. Čehajić Labaš D., Grubić D., Čegec M., "Doprinos Odjela kvalitete Unutarne trgovine unapređenju kvalitete proizvoda i usluga INE", *Goriva i maziva*, **34**, 2, 1995.
- [3]. ASTM Committee D-2 Interlaboratory Crosscheck Program, Report:
- Aviation Turbine (Jet) Fuel, Sample ID: JF0503, March 2005
  - Motor Gasoline 2002-2003, Summary Report
  - Motor Gasoline, Sample ID: MG9712, December 1997
  - Aviation Turbine (Jet) Fuel, Annual Report 1994-1995
- [4]. Thompson M., Ellison S.L.R., and Wood R., The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report) – Pure Appl. Chem., Vol.78, No.1, pp. 145-196, 2006.
- [5]. Parkany M., Quality Assurance and TQM for analytical laboratories, International Organization for Standardization Geneva, Published by The Royal Society of Chemistry, 1995
- [6]. CROLAB, Kompetentnost laboratorija 2005., Prvo međunarodno savjetovanje, Knjiga radova, Cavtat-Dubrovnik, 2005.

UDK	ključne riječi	key words
665.7	naftni produkti	petroleum products
.001.53	laboratorij, za kontrolu proizvodnje	production supervision laboratory□
658.562	nadzor nad sustavom upravljanja kvalitetom	quality control system audit□
061.64.066	metrološki nadzor	metrologic supervision
.004.58	gledište nadzora	viewpoint of supervision
.009.01(100)	gledište međunarodne suradnje	international cooperation viewpoint

## Autori

Dunja Šeremešić, dipl.ing., INA, d.d., Zagreb, Sektor istraživanja i razvoja  
Vinko Rukavina, dipl.ing., INA, d.d., Zagreb, Sektor istraživanja i razvoja

## Primljeno

24.5.2007.