

SPIS TREŚCI

1	Zakres stosowania metody	3
2	Pojęcia i definicje związane.....	3
3	Czynniki przeszkadzające.....	4
4	Stosowane odczynniki	5
4.1	Wymagania dotyczące roztworów buforowych.....	5
4.2	Elektrolit	6
5	Wymagania dla wyposażenia	7
5.1	Elektrody.....	7
5.2	Pojemniki na próbki	8
5.3	Kompensacja temperatury.....	8
5.4	Sprawdzenie czujnika temperatury.....	8
5.5	Elektroda pH – ogólne zalecenia	9
5.6	Elektroda pH – usuwanie zanieczyszczeń	10
6	Nadzorowanie wyposażenia	11
6.1	Wstęp.....	11
6.2	Wzorcowanie	11
6.3	Parametry pracy elektrody.....	11
6.4	Okresowa kalibracja pH-metru.....	13
6.5	Stan elektrody	14
6.6	Sprawdzanie względem buforów	14
7	Pobieranie próbek	16
8	Wpływ transportu i przechowywania próbek	17
9	Schemat postępowania (przygotowanie próbki, przygotowanie wyposażenia do pomiarów, wykonanie pomiarów).....	18
10	Wyrażanie wyników.....	19
11	Niepewność pomiaru pH.....	20
11.1	Precyzja metody	20
11.2	Poprawność metody	22
11.3	Niepewność kalibracji.....	23
11.4	Ocena wpływu temperatury.....	23
11.5	Pobór próbki	24
11.6	Wzorcowanie pH-metru	25
11.7	Odczyt cyfrowy	26
11.8	Niepewność złożona pomiaru pH	26
11.9	Niepewność rozszerzona	26
12	Parametry statystyczne opisujące pomiar pH	28
12.1	Omówienie otrzymanych wyników	28
13	Literatura.....	29

Opracowanie w całości ani we fragmentach nie może być powielane ani rozpowszechniane za pomocą urządzeń elektronicznych, mechanicznych, kopiujących, nagrywających i innych, w tym również nie może być umieszczane ani rozpowszechniane w postaci cyfrowej, zarówno w Internecie, jak i w sieciach lokalnych, bez pisemnej zgody autorów.

6 Nadzorowanie wyposażenia

6.1 Wstęp

Dokument EA-04/10 dotyczący laboratoriów mikrobiologicznych wskazuje wytyczne dotyczące nadzoru nad pH-metrem oraz elektrodą. Wytyczne zebrano w tabeli 4.

Tabela 4. Wytyczne dotyczące miernika oraz elektrody pH

Wyposażenie	Wytyczne	Zalecana częstotliwość
Miernik pH	Wyregulować używając co najmniej dwóch buforów odpowiedniej jakości	Codziennie / każdorazowo przy użyciu
Elektroda pH	Umyć elektrodę	Każdorazowo przy użyciu

Źródło: EA-04/10

Należy jednak pamiętać, że są to wyłącznie wytyczne. Temat ten został szczegółowo opisany w punkcie 6.4.

6.2 Wzorcowanie

Zazwyczaj wzorcowanie pH-metru w zakresie użytkowania prowadzi się raz na 2-3 lata. Oczywiście powinniśmy dostosować je do warunków panujących w laboratorium. Im większe prawdopodobieństwo przekroczenia parametrów przez miernik, tym częściej powinniśmy go poddawać wzorcowaniu, albo zastosować dodatkowe kontrole (dodatkowe bufony w zakresie roboczym metody). Należy mieć jednak na uwadze to, że samo stosowanie buforów jako potwierdzenie poprawności pracy miernika, nie jest w pełni odpowiednie. Aby taka ocena była pełna należałoby stosować dostępne na rynku symulatory pH. Jednak w przypadku, gdy laboratorium posiada niewielką ilość pH-metrów, jest to finansowo nie opłacalne i lepiej zlecić usługę wzorcowania akredytowanemu laboratorium wzorcującemu.

Dodatkowo niektóre laboratoria wzorcujące oferują także usługę wzorcowania elektrody. Należy jednak wziąć pod uwagę potrzebę skorzystania z takiej usługi. W końcu parametry elektrody zmieniają się w czasie i sami je nadzorujemy (asymetria, nachylenie). Należy pamiętać także o tym, że po powrocie elektrody do laboratorium i tak pierwszym krokiem będzie kalibracja. A więc świadectwo wzorcowania w tym momencie traci swoją aktualność.

6.3 Parametry pracy elektrody

Asymetria [mV]. Teoretycznie asymetria elektrody powinna zawierać się w przedziale ± 15 mV. Wartości te mogą się różnić w zależności od producenta. W niektórych przypadkach wskazuje się nawet wartości ± 30 mV. Wartość krytyczną należy zweryfikować w dokumentacji technicznej wyposażenia.

Jednak dobra praktyka laboratoryjna pokazuje, że przekroczenie wartości ± 10 mV może mieć wpływ na otrzymywane przez laboratorium wyniki. Należy jednak mieć na uwadze, że nie jest to od razu powód do wymiany elektrody na nową.

W przypadku, gdy laboratorium korzysta z elektrody, która wypełniona jest płynnym elektrolitem i może go uzupełniać zaleca się:

- wyczyszczenie elektrody zgodnie z zaleceniami producenta i w odniesieniu do zanieczyszczeń jakich to wymaga;

10 Wyrażanie wyników

Rozdzielczość wartości pH odczytywana z pH-metru powinna wynosić 0,01 lub więcej. Podczas typowych pomiarów w laboratorium wystarczy odczyt wyników z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku. Nie ma potrzeby korzystać z większej ilości miejsc po przecinku dla rutynowych pomiarów. Można zwiększyć dokładność odczytu na przykład podczas walidacji/potwierdzenia metody lub, gdy chcemy porównać kilku analityków pomiędzy sobą. W pozostałych przypadkach jest to wręcz odradzane.

Zazwyczaj wynik oznaczania pH podaje się z dokładnością do jednego miejsca po przecinku. Wynik pomiaru pH oprócz wartości pH próbki powinien zawierać także temperaturę próbki podczas pomiaru. Wartość temperatury jest zawsze istotna podczas pomiarów pH, ponieważ temperatura determinuje wartość pH.

Przykład:

Jeżeli laboratorium uzyskało następujące wyniki:

7,63 (21,3°C); 7,61 (21,3°C); 7,62 (21,3°C)

Średnia wartość pH = 7,62

$\theta = 21,3^{\circ}\text{C}$

Wynik może przyjąć postać: $7,6 \pm 0,1 \text{ pH (} 21,3^{\circ}\text{C)}$

Gdzie po wartości pH wskazano wartość niepewności rozszerzonej z zastosowaniem współczynnika rozszerzenia $k = 2$ przy poziomie prawdopodobieństwa około 95%, a średnia temperatura próbki podczas pomiaru wyniosła 21,3°C.

11 Niepewność pomiaru pH

Zgodnie z najnowszym słownikiem statystycznym niepewność pomiaru to nieujemny parametr charakteryzujący rozproszenie wartości wielkości przyporządkowany do mierzand obliczony na podstawie uzyskanej informacji, gdzie mierzand jest to wielkość, która ma być zmierzona (VIM 2010).

Zgodnie z wymaganiami normy ISO/IEC 17025 laboratorium badawcze powinno mieć i stosować procedury szacowania niepewności. Jednak w pewnych przypadkach charakter metody badawczej może uniemożliwić ściśle, metrologicznie i statystycznie uzasadnione, oszacowanie dotyczące niepewności pomiaru. W tych przypadkach laboratorium powinno przynajmniej starać się zidentyfikować wszystkie składniki niepewności i racjonalnie je oszacować oraz zapewnić, że sposób przedstawiania wyników nie daje błędnego wrażenia odnośnie do niepewności.

Przy szacowaniu niepewności pomiaru należy wziąć pod uwagę wszystkie składniki niepewności, które są istotne w danej sytuacji, z wykorzystaniem odpowiednich metod analizy. W przypadku pomiarów pH istnieje kilka istotnych źródeł niepewności, które można zidentyfikować. Źródła te zebrano na rysunku 4.

Rysunek 4. Przykładowe źródła niepewności podczas pomiarów pH



Na początku założono sobie także, że wszystkie wartości niepewności standardowej będą podawane do 5 miejsc po przecinku. Można oczywiście w laboratorium zastosować inne podejście, jednak nie zaleca się zmniejszania zaokrągleń na etapie obliczeń do mniej niż 4 miejsc po przecinku.

11.1 Precyzja metody

Niepewność związaną z precyzją metody oszacowujemy na podstawie danych uzyskanych z walidacji/potwierdzenia metody. Do walidacji/potwierdzenia metody w poniższym przykładzie wykorzystano bufory dostępne w handlu. Z każdego