

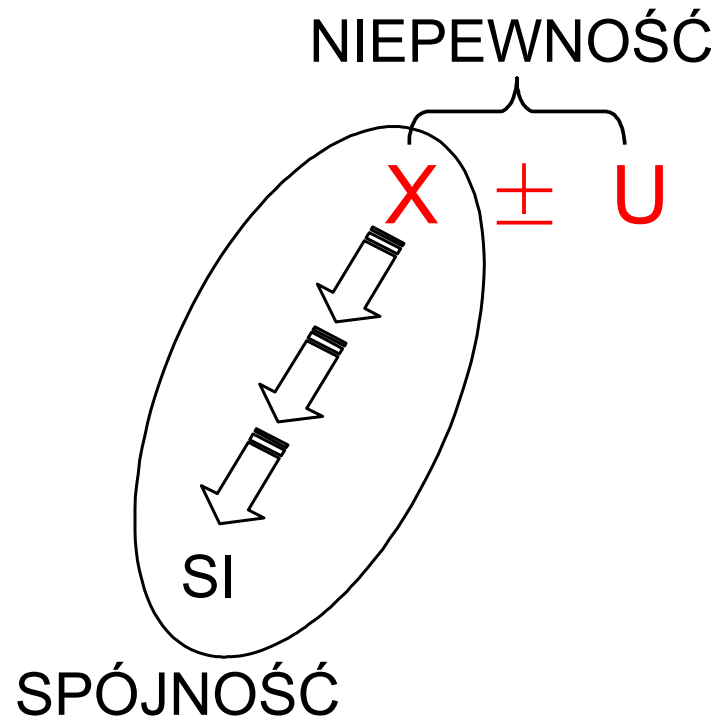
Opinie, interpretacje i zgodność z wymaganiami analiza wybranych przykładów

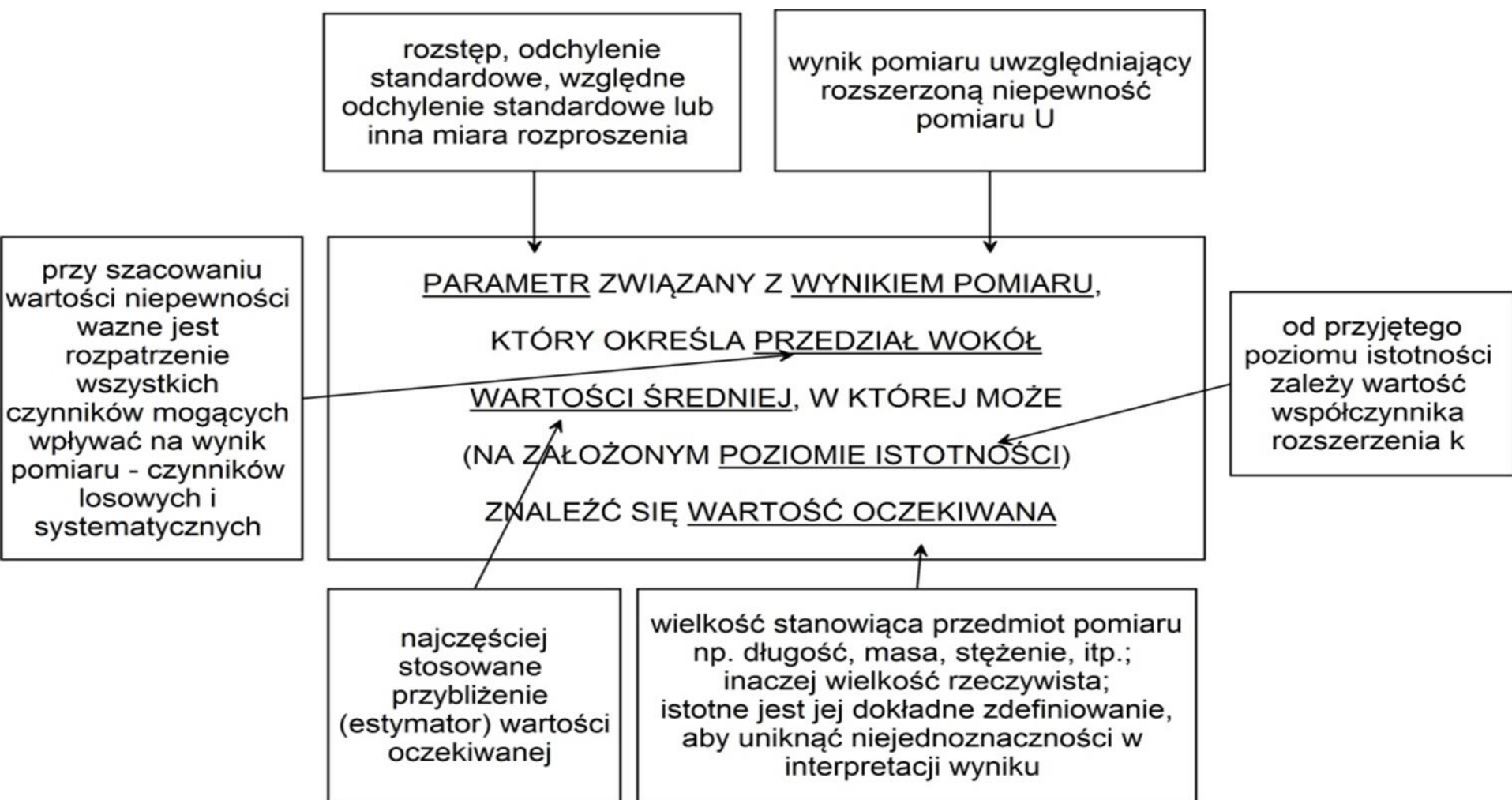
Piotr Konieczka

Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

piotr.konieczka@pg.edu.pl

Miarodajny (ważny) wynik analityczny





Spójność pomiarowa

(ang. *traceability*) – własność wyniku pomiaru na podstawie, której jego wartość może być odniesiona do odpowiedniego wzorca, np.: międzynarodowego czy narodowego standardu. Określana jest także jako „zdolność do śledzenia historii, zastosowań lub lokalizacji jednostki dzięki wcześniejszemu zapisywaniu wyników oznaczeń”.

Spójność pomiarowa

Wyniki pomiarów analitycznych powinny być porównywalne - niezależnie od miejsca i czasu ich uzyskania.

Spójność pomiarowa to najlepszy ze sposobów do spełnienia powyższego wymogu.

ŹRÓDŁO
PILSKO

700 ml

WODA ŹRÓDLANA

Suma składników mineralnych 230,00 mg/l:

anion wodorowęglanowy 131,06 mg/l

anion fluorkowy 0,07 mg/l

kation magnezowy 5,62 mg/l

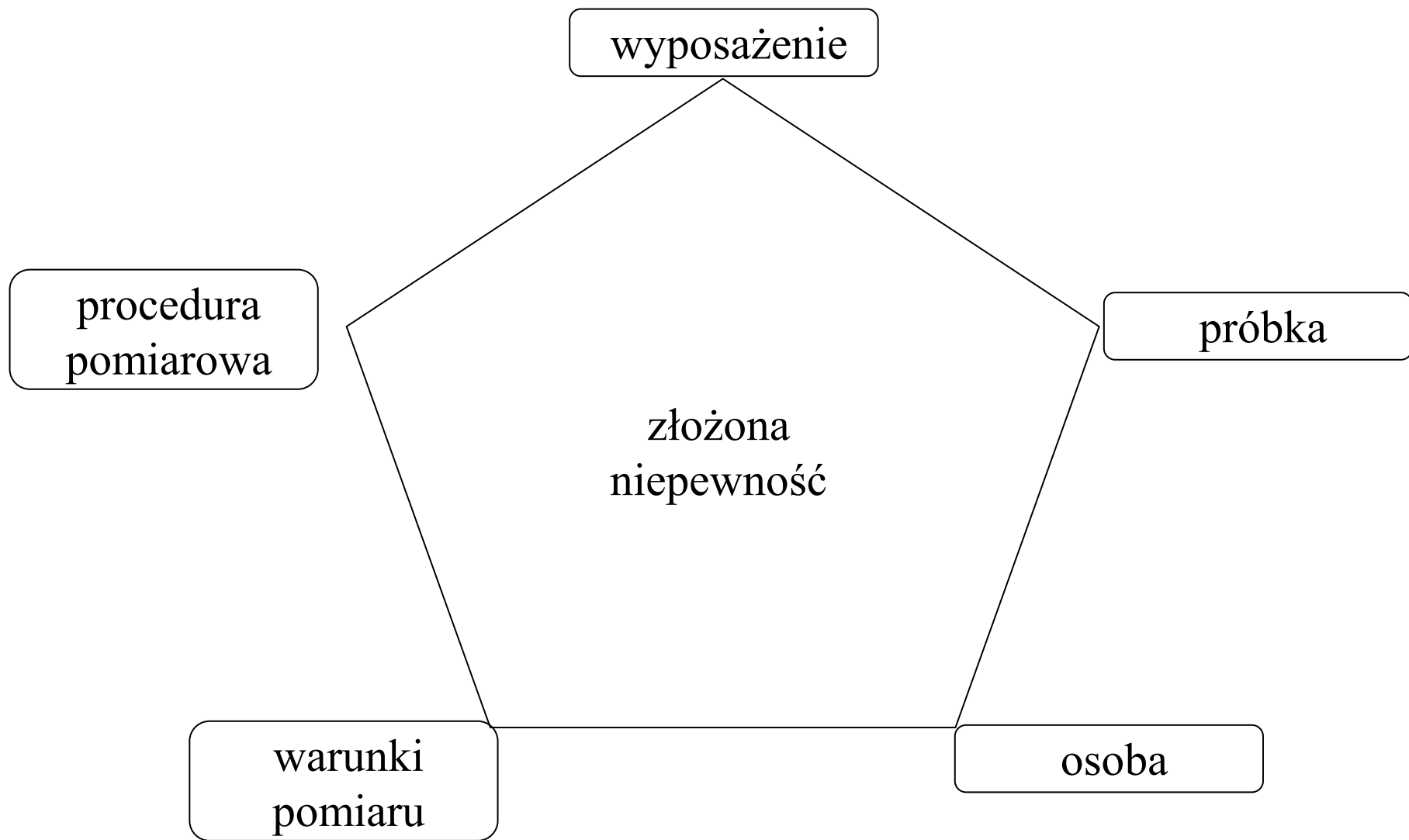
kation wapniowy 41,69 mg/l

kation sodowy 9,65 mg/l

Najlepiej spożyć przed: data poniżej lub powyżej etykiety. Przechowywać w chłodnym i zaciemnionym miejscu. Chronić przed działaniem promieni słonecznych i przemrożeniem.

Spożyć w ciągu 24 godzin od otwarcia.

ŻYWIEC-ZDRÓJ S.A., Cięcina,
ul. Św. Katarzyny 187, 34-350 Węgierska Górka
Zakład produkcyjny: ul. Suska 46, 34-340 Jeleśnia
Wydobywana z ujęcia Pilsko w Jeleśni k. Żywca

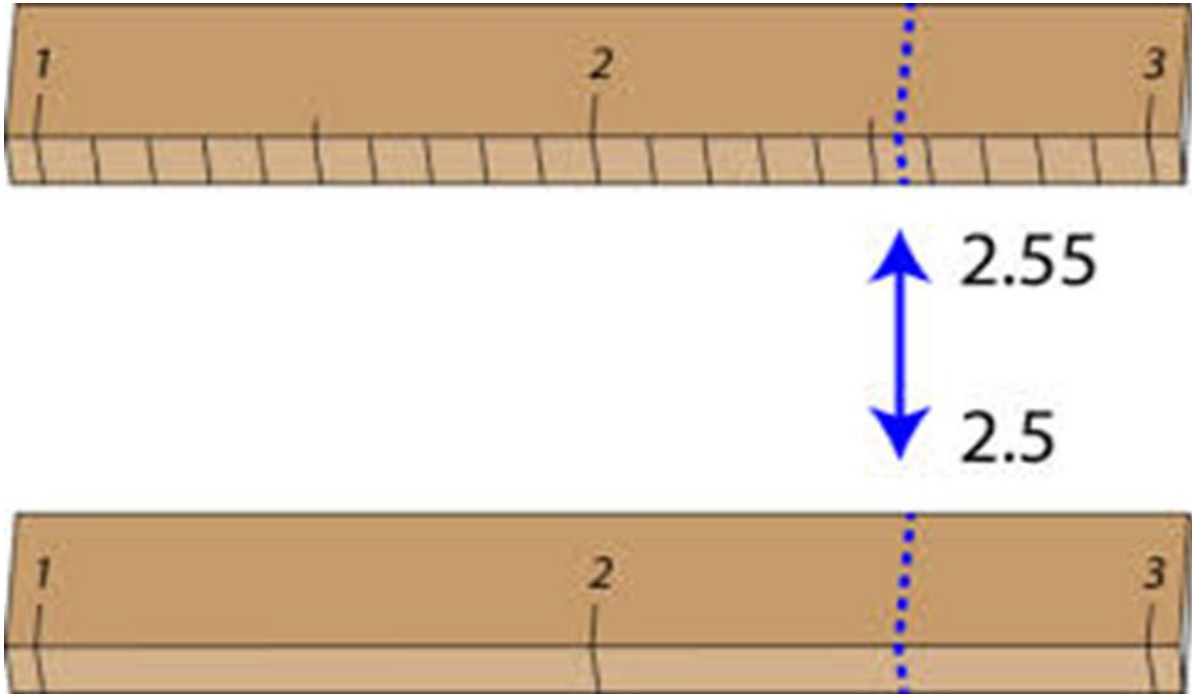


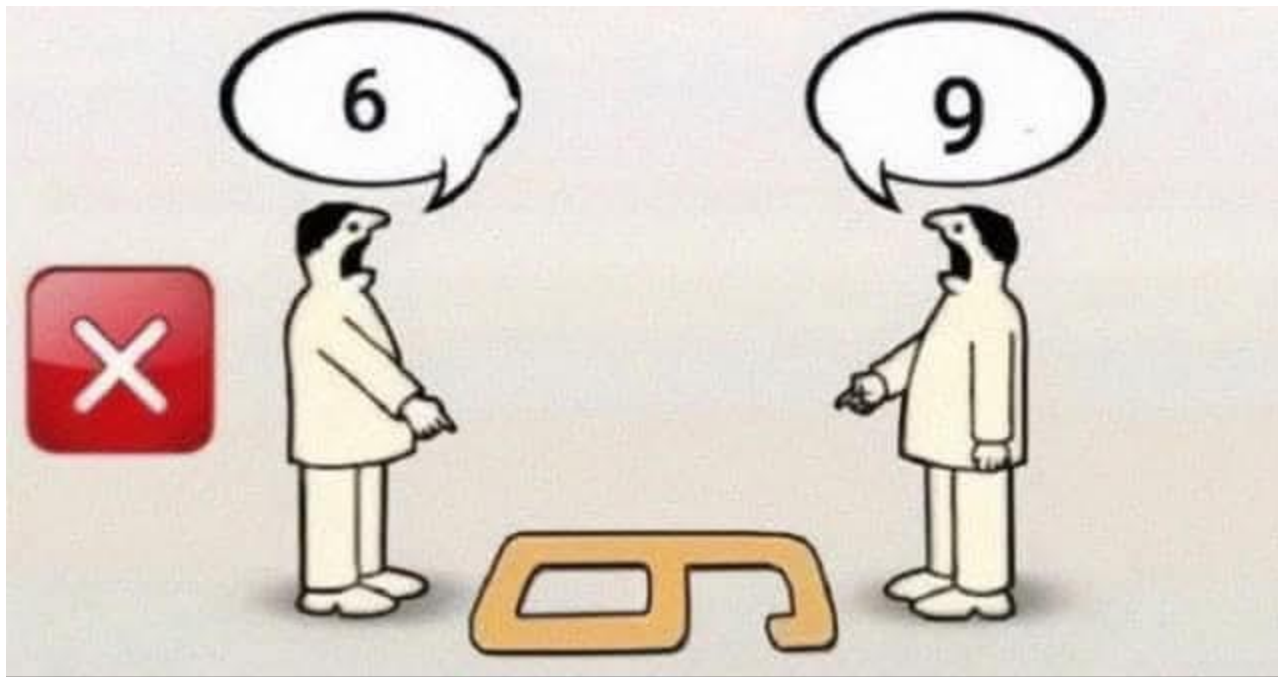


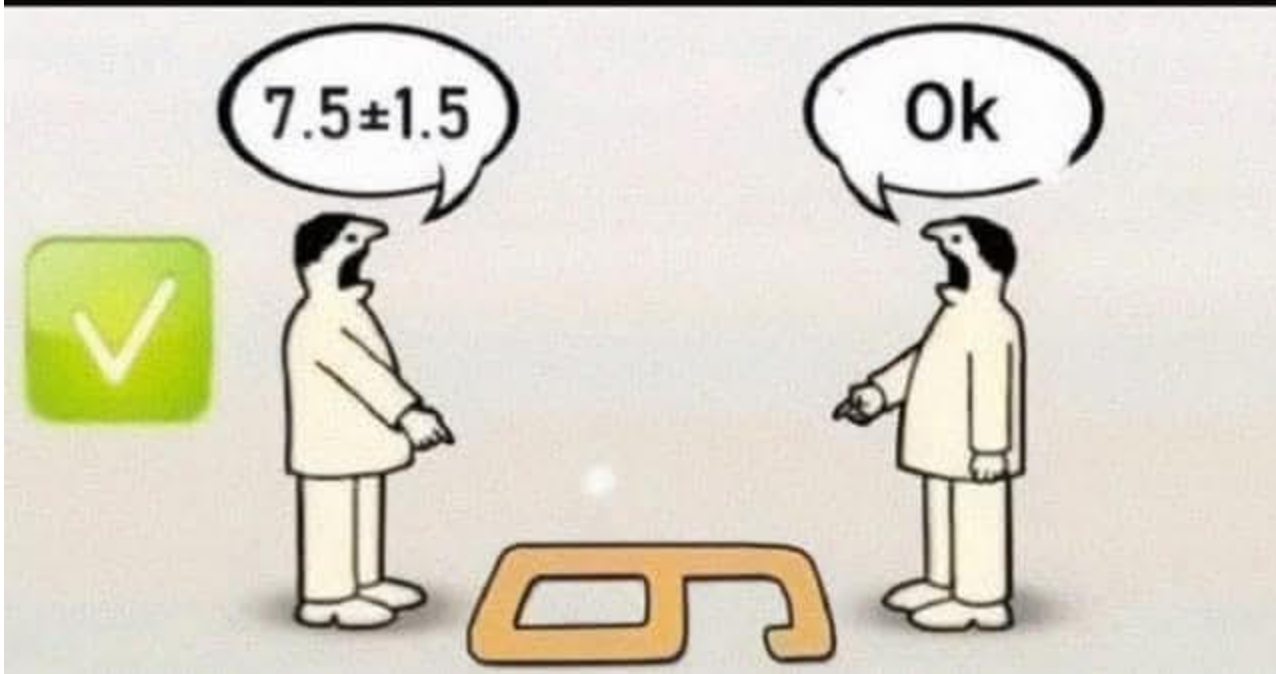
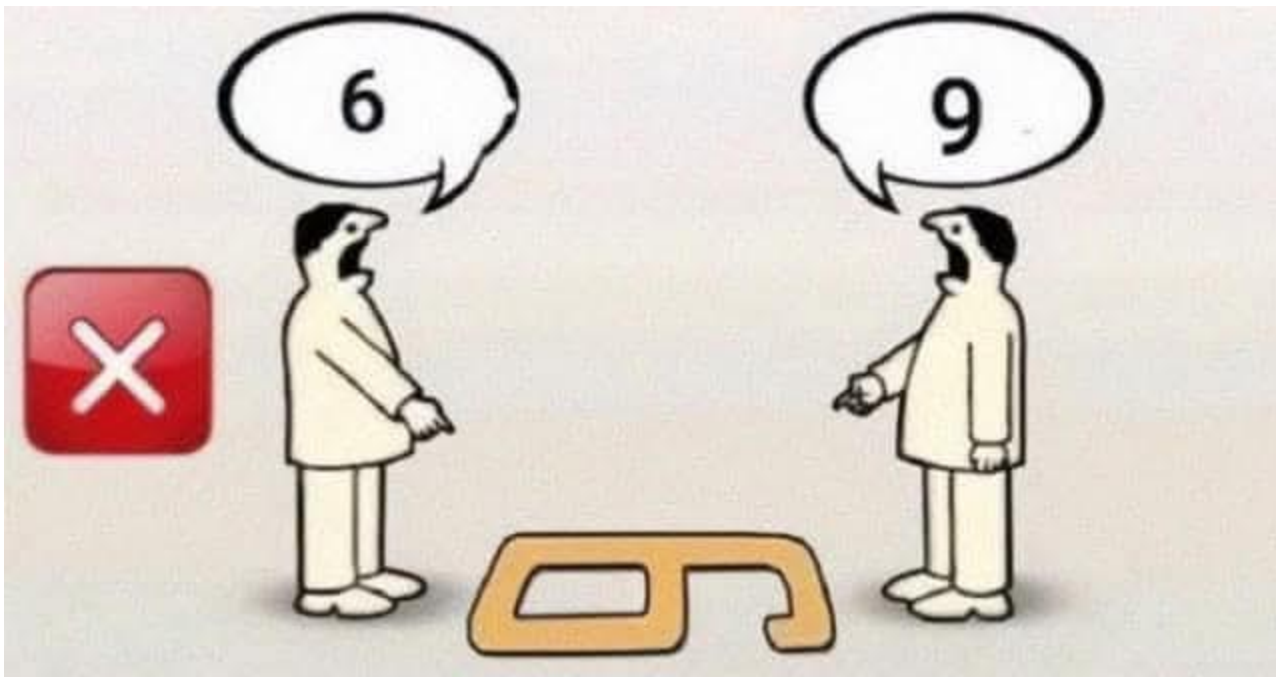
$$\cancel{U = 0}$$

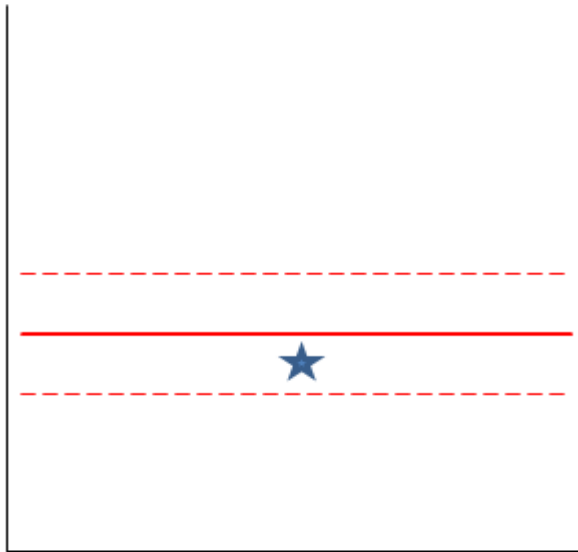
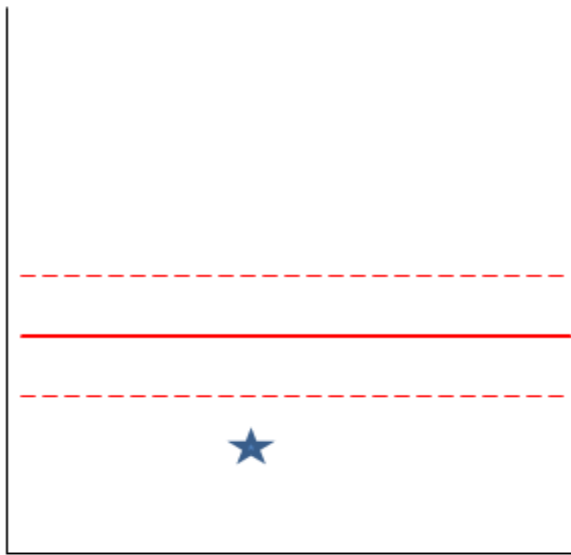
$U \rightarrow$ minimalna ?!

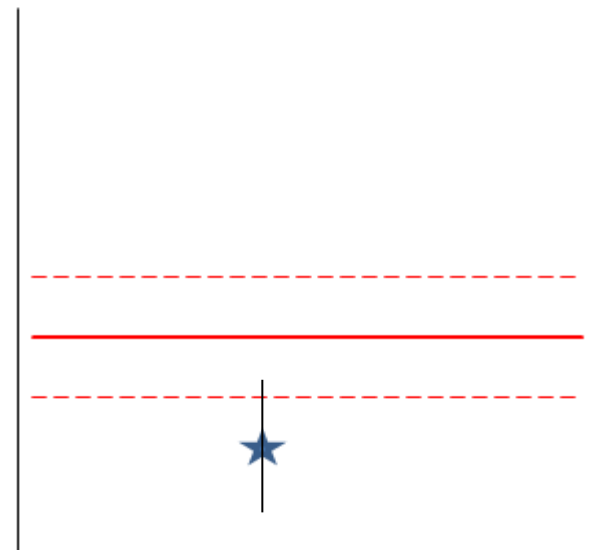
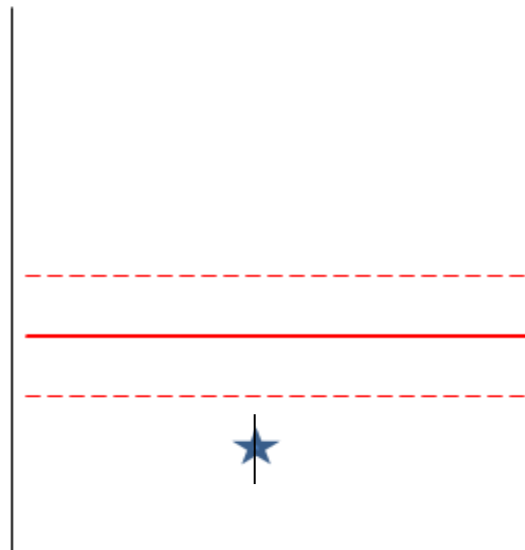
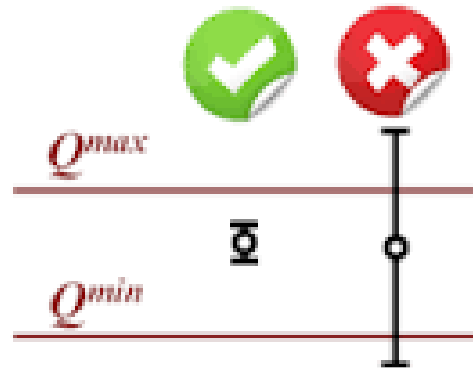
$U \rightarrow$ optymalna

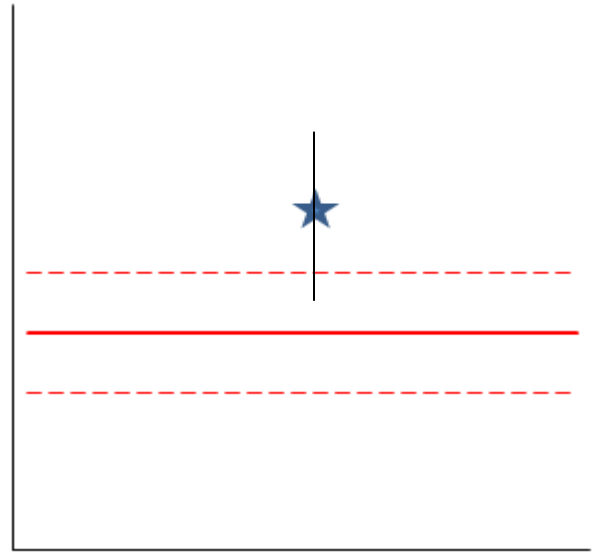
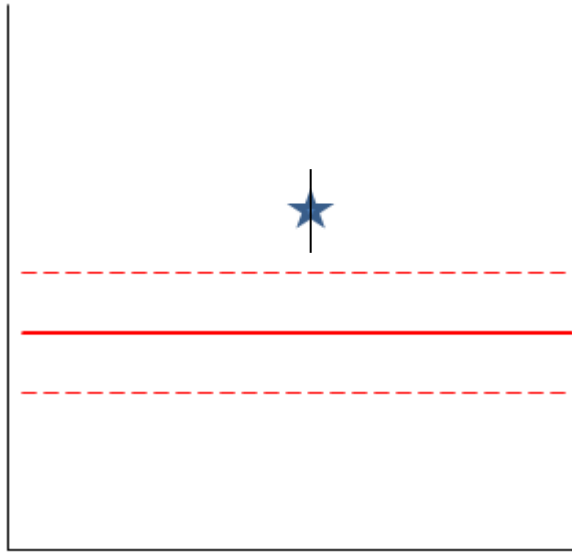
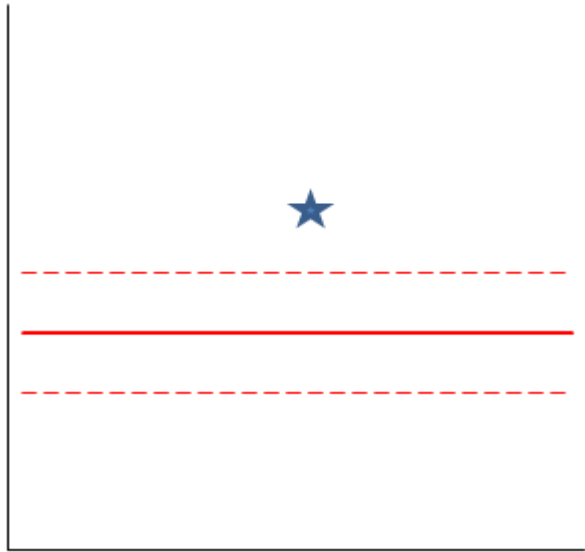


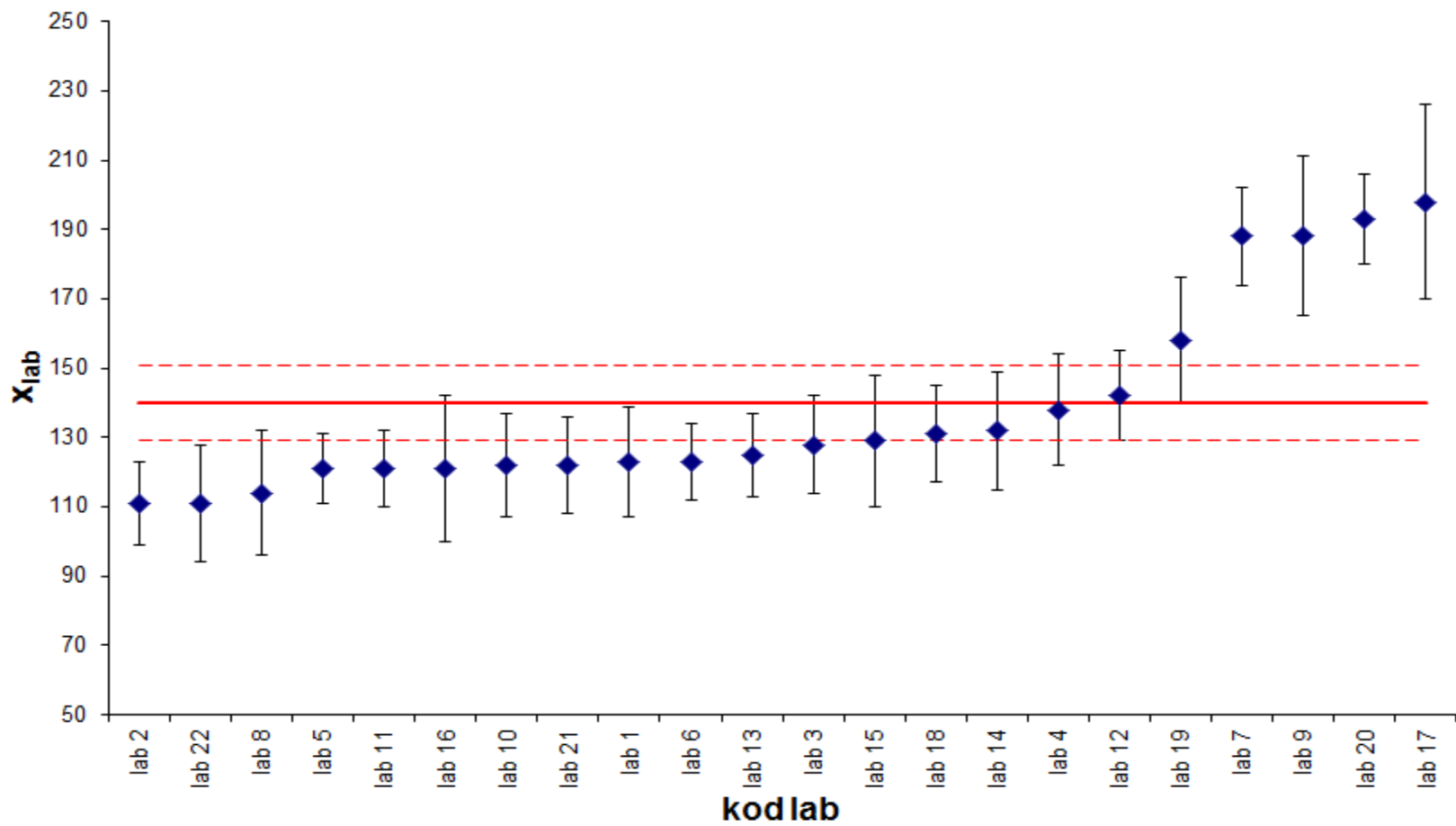












miarodajność
ważność
niepewność
spójność

wynik



wnioskowanie

ocena
interpretacja



informacja

decyzje
konsekwencje
koszty

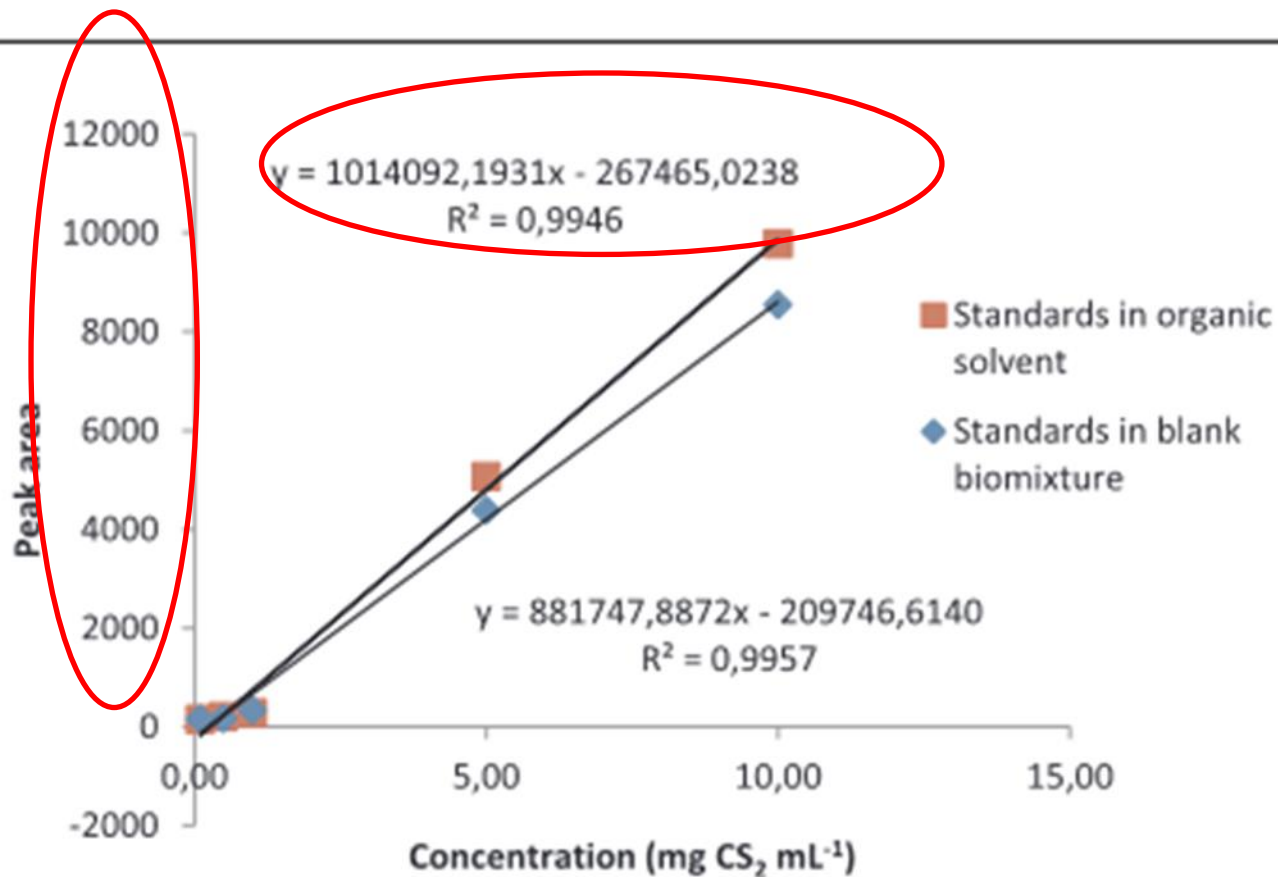


Fig. 2. Comparison between CS₂ analytical curves obtained from analytical solutions prepared in isoctane/toluene (9:1) and also in blank biomixture extract.

Calibration Curve of Tranexamic Acid (Concentration versus Area)

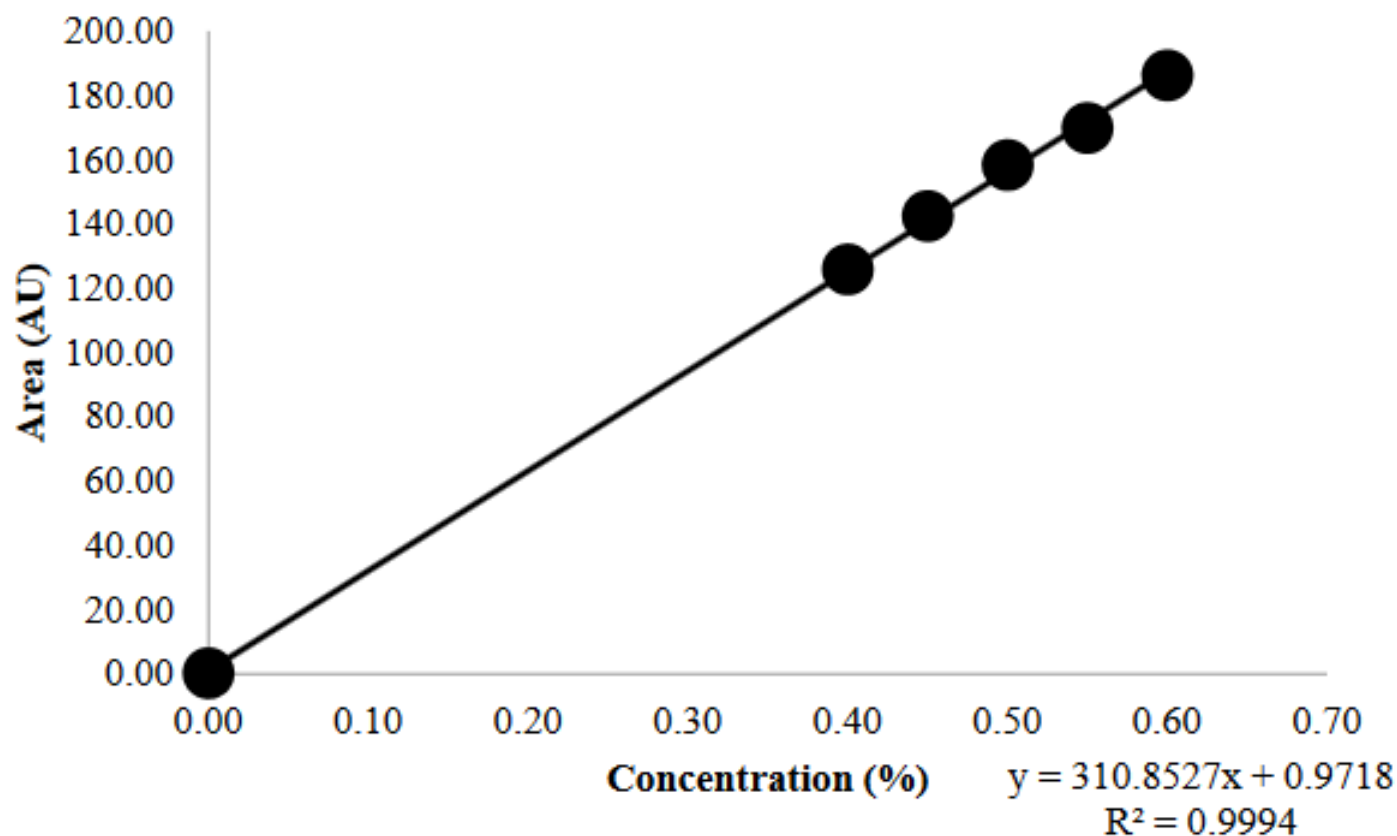


Figure 5. Calibration curve of tranexamic acid.

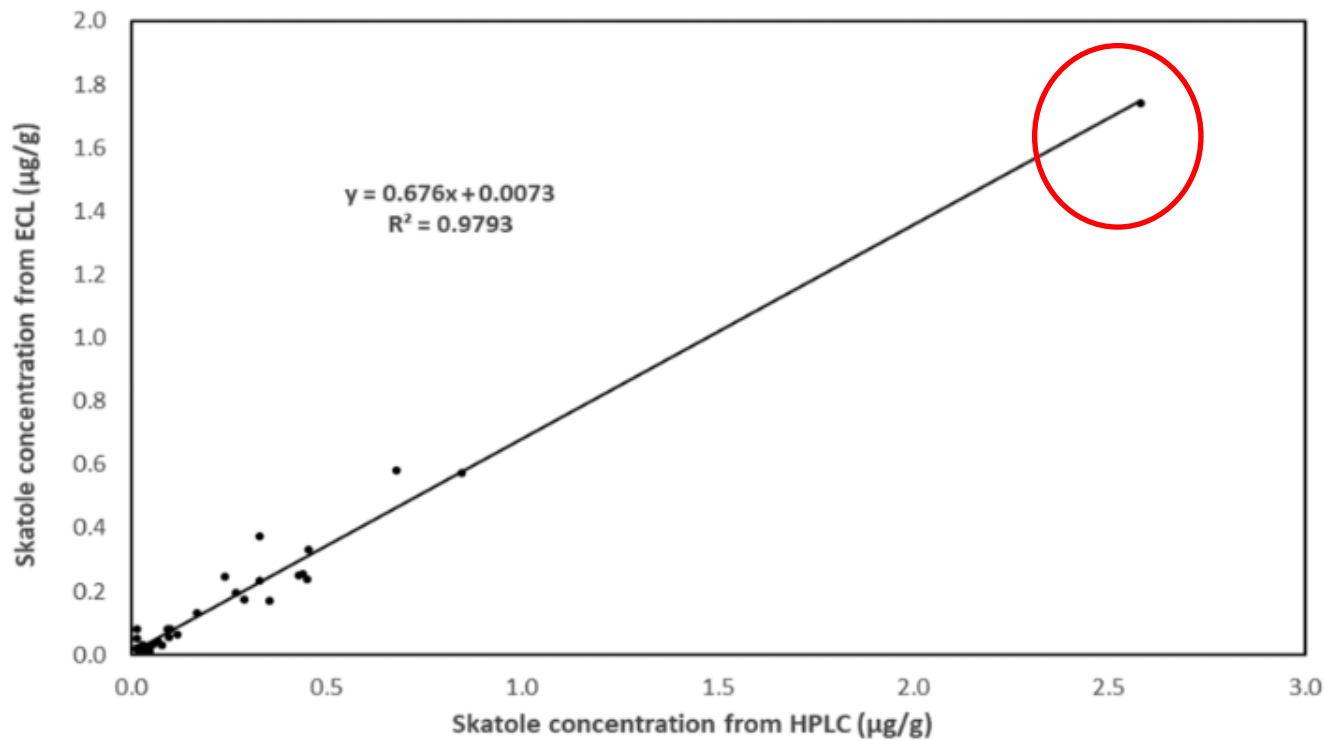
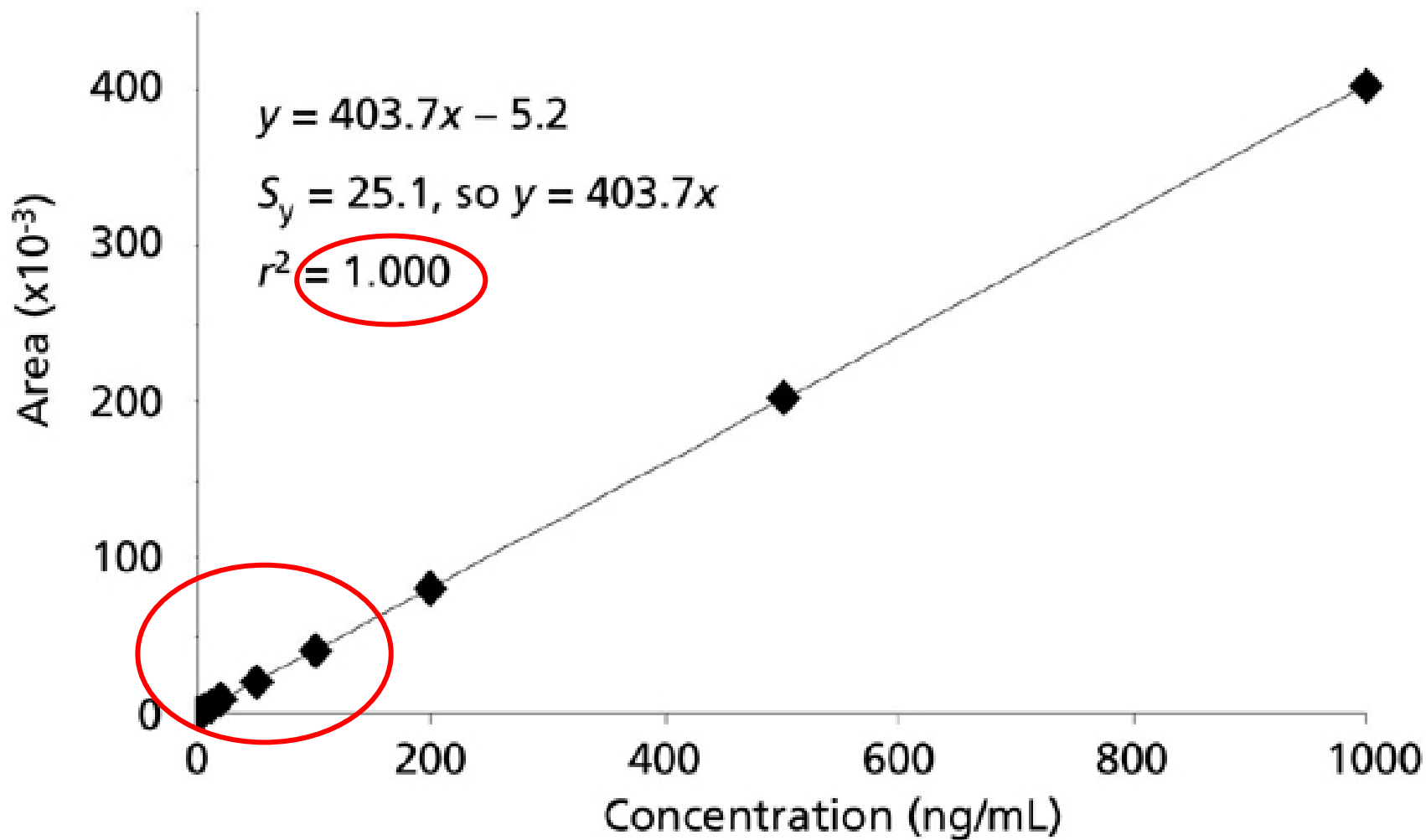


Figure 5. Correlation plot for the determination of skatole in porcine adipose tissue measured by ECL measurements and the corresponding HPLC method ($n = 33$).



spectroscopic method

Validation Parameters	Losar-Beta	
	AT	LS
Linearity (r2)	0.9997	0.9995
Analyst variation	0.1000	0.0700
Inter day Variation	0.0200	0.0060
Accuracy (%SD)	0.12	0.08
(%found)	99.54	99.32
LOD	0.860	0.380
LOQ	2.600	1.160

Table 3
Results of the evaluation of linearity (goodness-of-fit coefficient (gof), correlation coefficient (r)), limit of detection (LOD), and limit of quantification (LOQ) of iohexol and para-aminohippuric acid (PAH) in broiler chicken and porcine plasma, and creatinine in water using the extraction procedure for porcine and broiler chicken plasma.

Analyte	Calibration range (µg/mL)	Porcine plasma				Chicken plasma			
		gof ^a (%) (n = 3)	r ^a (n = 3)	LOD (µg/mL)	LOQ (µg/mL)	gof ^a (%) (n = 3)	r ^a (n = 3)	LOD (µg/mL)	LOQ (µg/mL)
Iohexol	0.25–90	6.16 ± 2.24	0.9973 ± 0.0016	0.084	0.25	6.17 ± 1.43	0.9975 ± 0.0011	0.032	0.25
PAH	0.25–90	3.77 ± 0.63	0.9991 ± 0.0003	0.004	0.25	6.09 ± 0.57	0.9975 ± 0.0005	0.009	0.25
Creatinine ^b	0.25–90	4.0 ± 1.67	0.9988 ± 0.0010	0.012	0.25	5.66 ± 1.65	0.9979 ± 0.0011	0.014	0.25

^a Acceptance criteria: r > 0.99 and gof < 10%.

^b Result determined in water using the plasma extraction protocol.

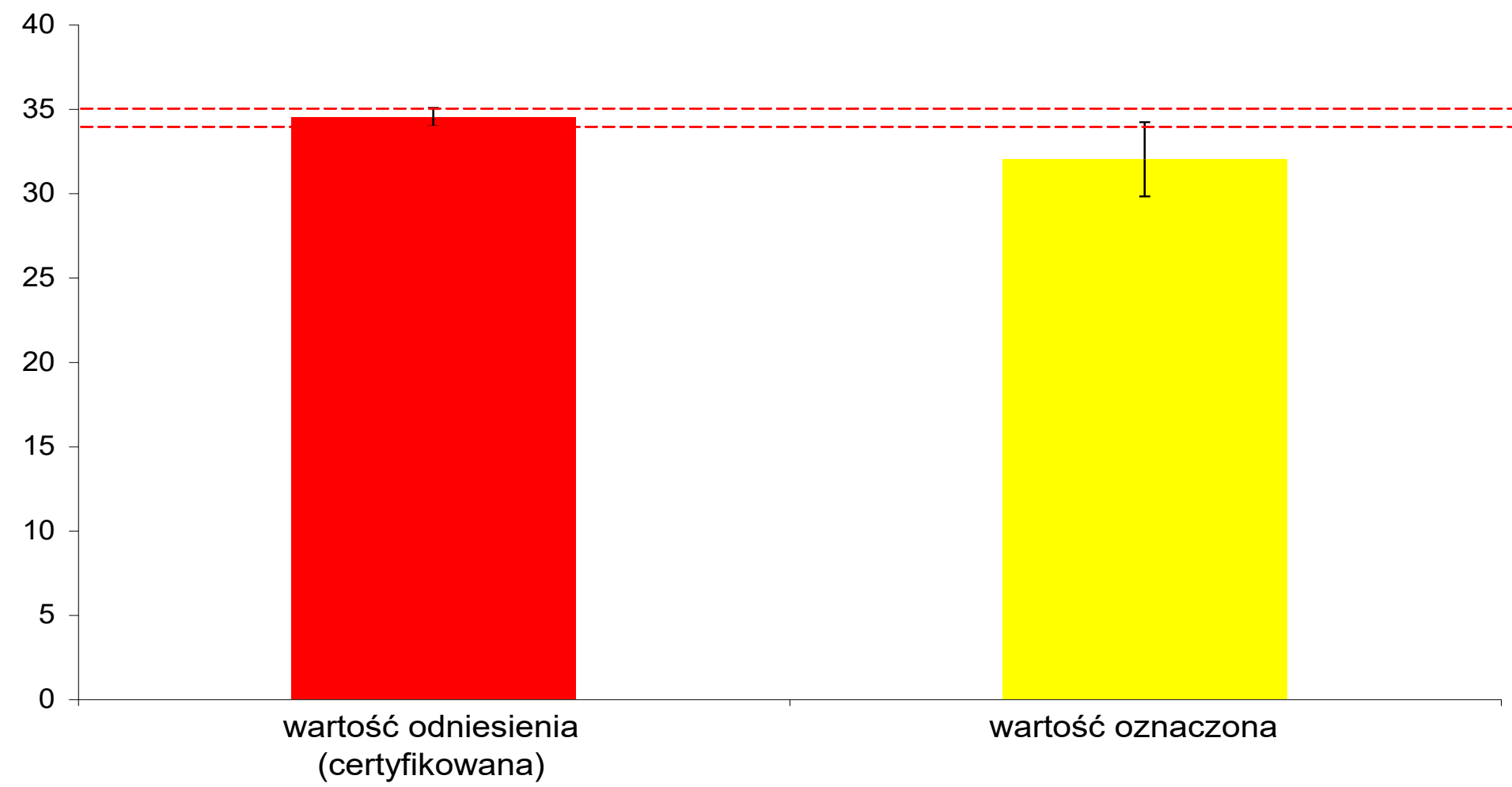
LOD (µg/mL)	LOQ (µg/mL)
0.084	0.25
0.004	0.25
0.012	0.25

LOD (µg/mL)	LOQ (µg/mL)
0.032	0.25
0.009	0.25
0.014	0.25

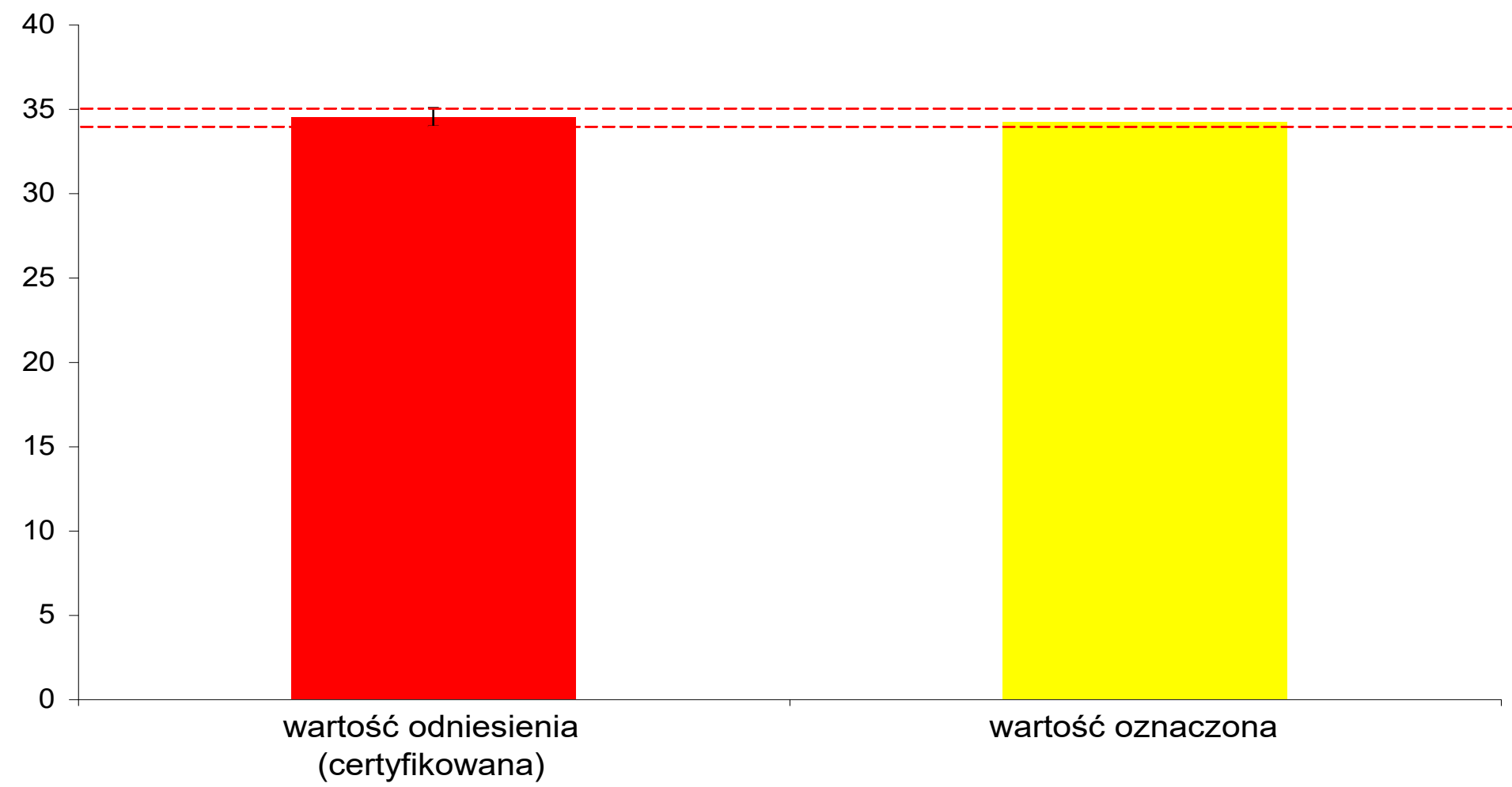
Wartość(ci) w celu sprawdzania zgodności:

- wartości graniczne – maksymalna, minimalna
- zakres wartości – od do
- wartość odniesienia – CRM
- wartość przypisana - PT

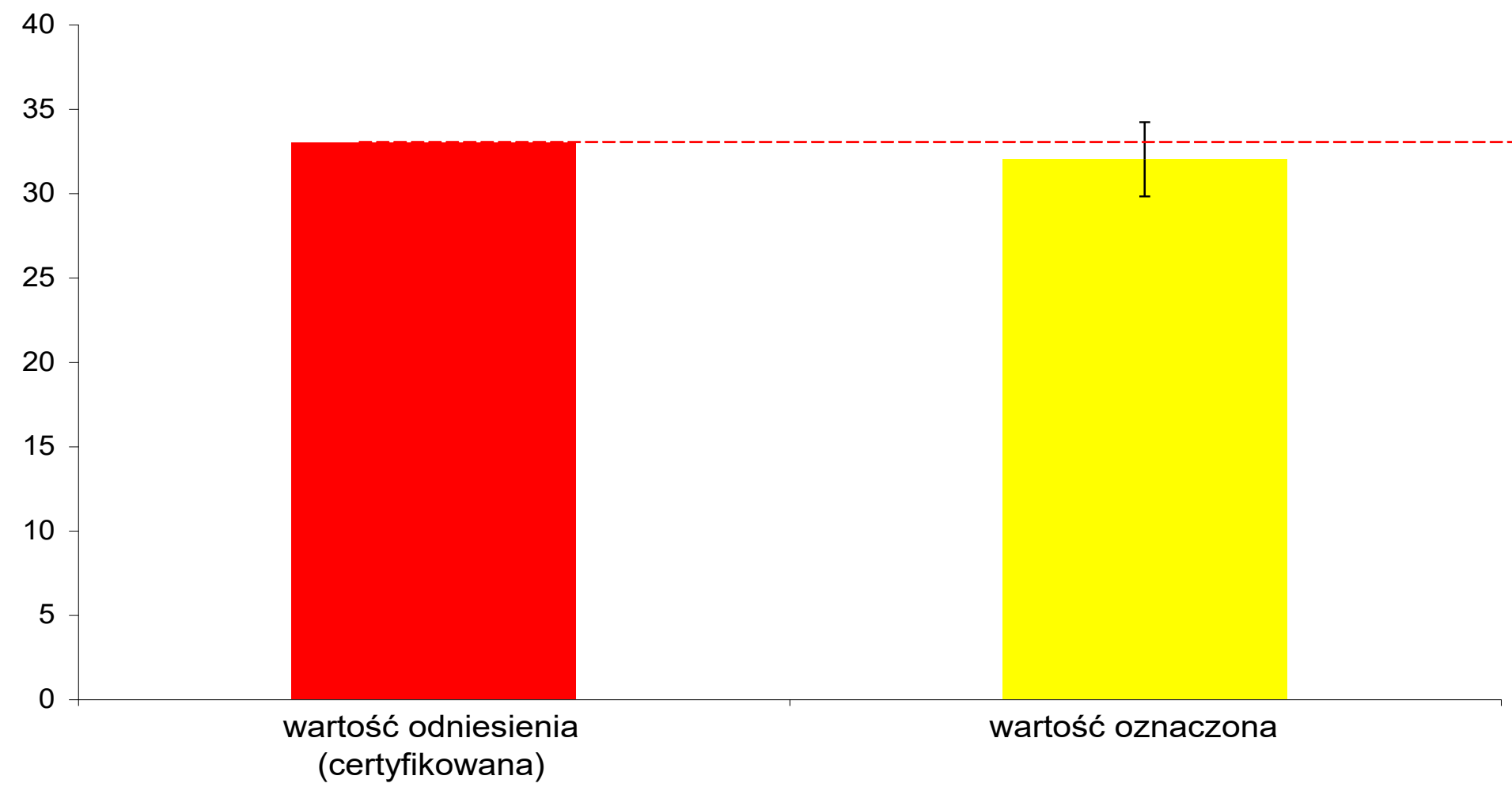
Zgodność z wartością certyfikowaną



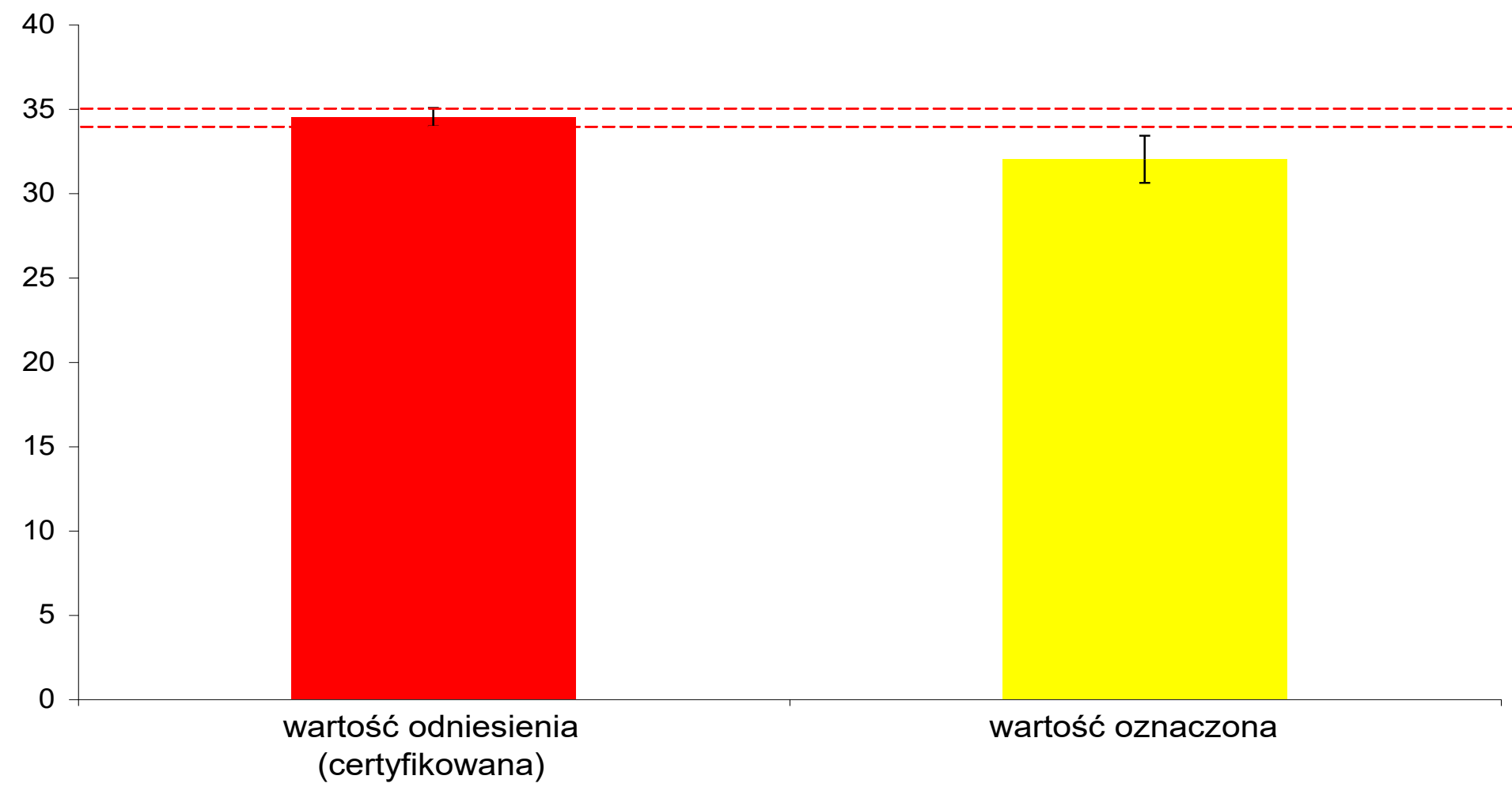
Zgodność z wartością certyfikowaną



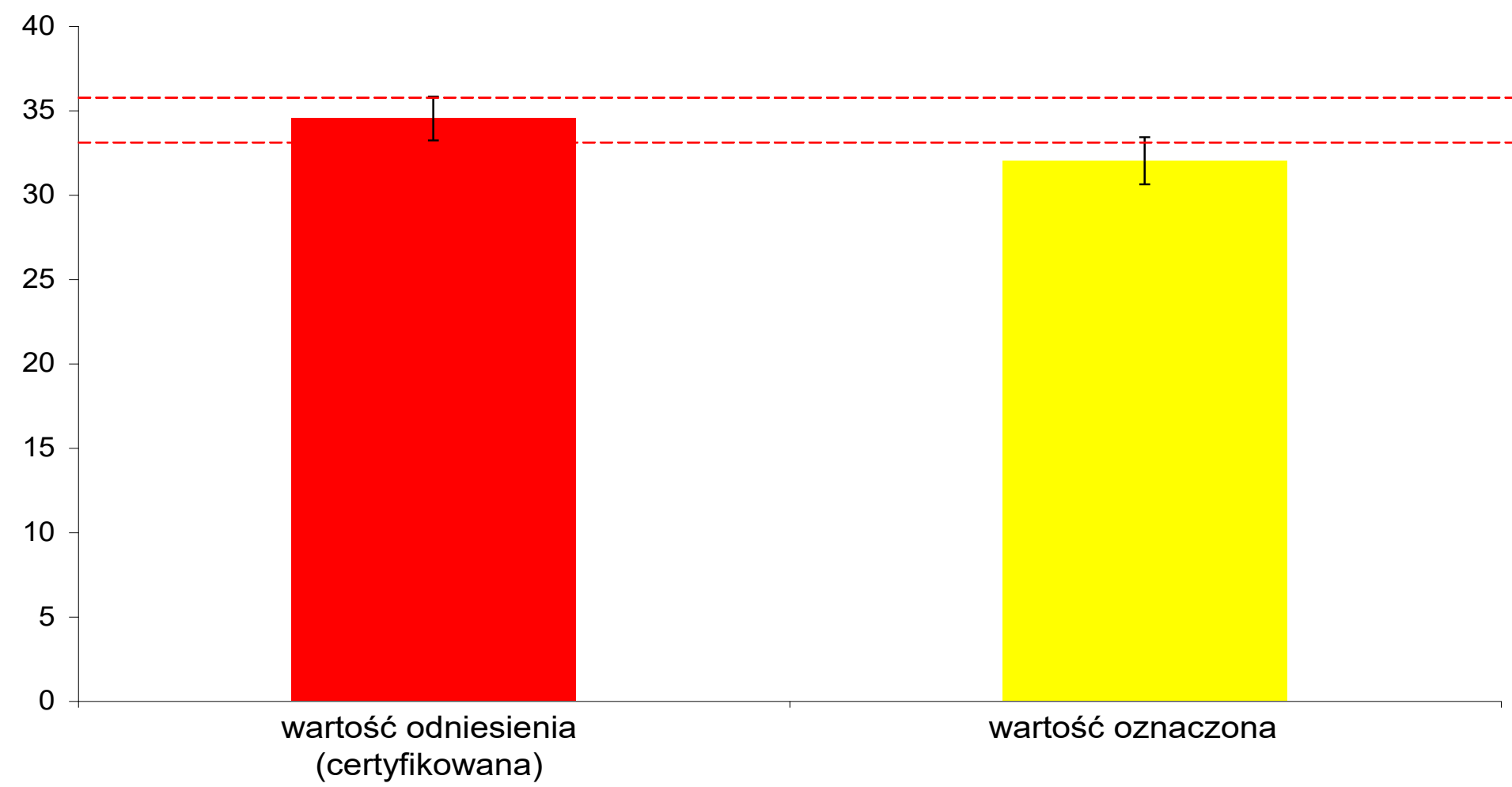
Zgodność z wartością certyfikowaną



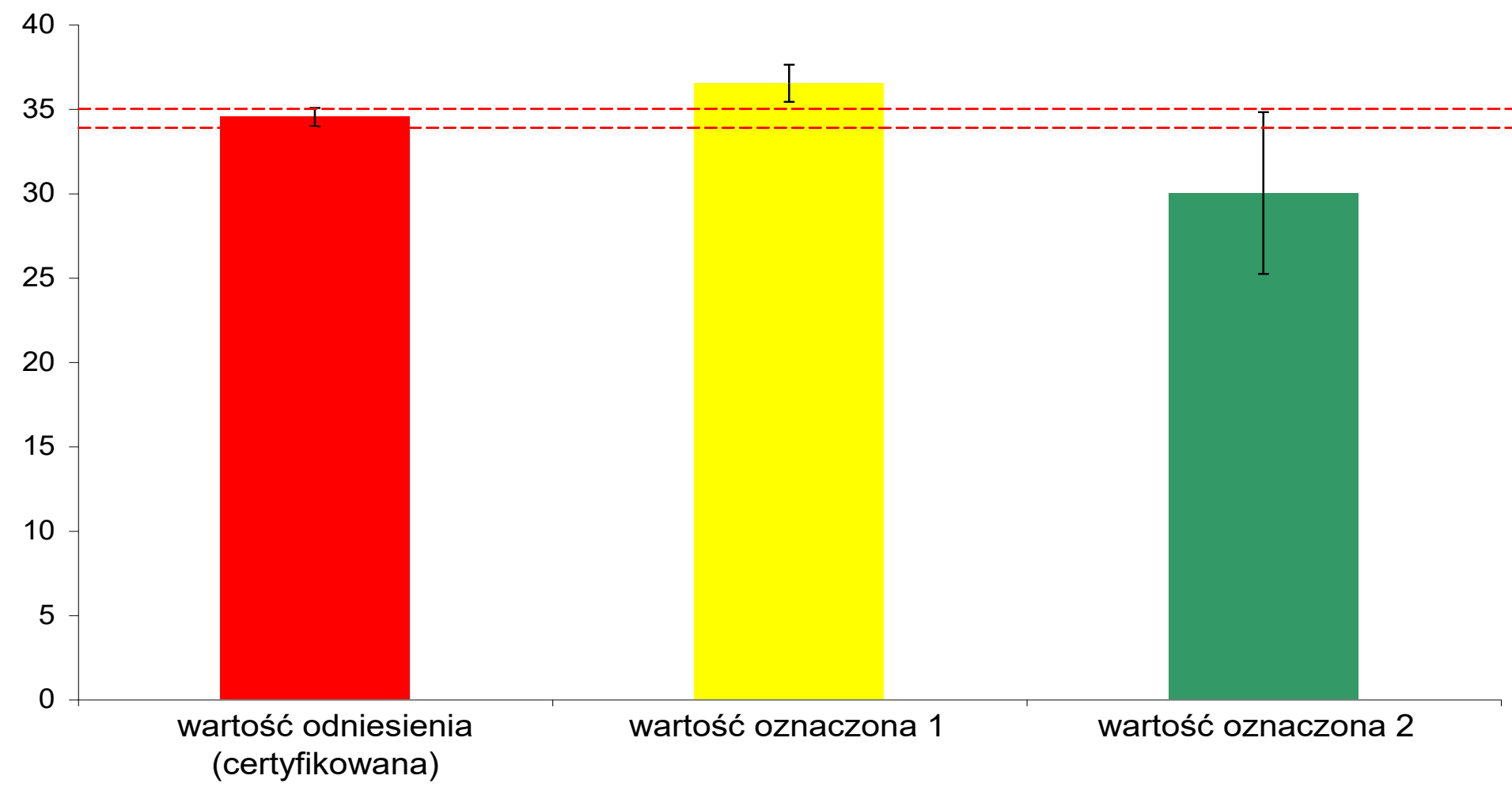
Zgodność z wartością certyfikowaną



Zgodność z wartością certyfikowaną



Zgodność z wartością certyfikowaną



Zgodność z wartością certyfikowaną

$$\frac{s_{ozn}}{\sqrt{n}} < U_{CRM}$$

$$X_{CRM} - U_{CRM} < X_{ozn} < X_{CRM} + U_{CRM}$$

Zgodność z wartością certyfikowaną

$$t = \frac{|x_{ozn} - x_{CRM}|}{s_{ozn}} \sqrt{n}$$

$$t = \frac{|x_{ozn} - x_{CRM}|}{\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{CRM})}^2}}$$

Zgodność z wartością certyfikowaną

$$\left| x_{ozn} - x_{CRM} \right| < 2\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{CRM})}^2}$$

$$\left| x_{ozn} - x_{CRM} \right| \geq 2\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{CRM})}^2}$$

Zgodność z wartością certyfikowaną

$$R = \frac{X_{ozn}}{X_{CRM}} \cdot 100\%$$

$$U = k \cdot \frac{\sqrt{(u_{(X_{ozn})}^2 + u_{(X_{CRM})}^2)}}{\left(\frac{X_{ozn} + X_{CRM}}{2} \right)}$$

$$Poprawność = R \pm U$$

Analizie poddano próbki certyfikowanego materiału odniesienia BCR-679.

Wykonano oznaczenia zawartości rtęci całkowitej.

Wykonano oznaczenia zawartości rtęci całkowitej z wykorzystaniem techniki CV-AAS.

Przeprowadzono 5 niezależnych oznaczeń otrzymując następujące wyniki, w $\mu\text{g}/\text{kg}$:

5,84

6,11

6,72

6,35

6,15



EUROPEAN COMMISSION
JOINT RESEARCH CENTRE
Institute for Reference Materials and Measurements



CERTIFIED REFERENCE MATERIAL
BCR[®] – 679

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Element	WHITE CABBAGE		Number of accepted sets of data p
	Mass fraction		
	Certified value ¹⁾	Uncertainty ²⁾	
Cd	1.66 mg/kg	0.07 mg/kg	15
Cu	2.89 mg/kg	0.12 mg/kg	15
Fe	55.0 mg/kg	2.5 mg/kg	13
Mn	13.3 mg/kg	0.5 mg/kg	13
Mo	14.8 mg/kg	0.5 mg/kg	15
Ni	27.0 mg/kg	0.8 mg/kg	22
Sr	11.8 mg/kg	0.4 mg/kg	10
Zn	79.7 mg/kg	2.7 mg/kg	20
Hg	6.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$	1.4 $\mu\text{g}/\text{kg}$	8
Sb	20.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$	2.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$	7
Tl	3.0 $\mu\text{g}/\text{kg}$	0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$	4

1) Unweighted mean value of the means of p accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The values are traceable to the International System of Units (SI).
2) Estimated expanded uncertainty (k = 2) corresponding to a level of confidence of about 95 % as defined in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements including contributions of possible inhomogeneity and of the characterisation.

Przed obliczeniem wartości średniej należy sprawdzić czy w zbiorze danych nie ma wyników odbiegających. Ponieważ zbiór liczy 5 danych, można w tym celu zastosować test Q-Dixona.

W tym celu otrzymany zbiór wyników uszeregowano w ciąg niemalejący:

$$5,84; 6,11; 6,15; 6,35; 6,72$$

Dla tak utworzonego zbioru obliczono wartości:

$$r = 6,72 - 5,84 = 0,88 \text{ [}\mu\text{g/kg]}$$

$$Q_1 = \frac{6,11 - 5,84}{r} = 0,307$$

$$Q_5 = \frac{6,72 - 6,35}{r} = 0,420$$

Z tablic rozkładu Q-Dixona odczytano wartość krytyczną parametru Q_{kr} dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ i liczby stopni swobody $f=n=5$

$$Q_{kr} = 0,642$$

Ponieważ żaden obliczonych parametrów (Q_1 i Q_5) nie przekracza wartości krytycznej, stwierdzono, że w zbiorze nie ma wyników odbiegających (obarczonych błędem grubym).

Obliczono zatem wartości:

- średnią:

$$x_{obl} = 6,234 \mu\text{g/kg}$$

- odchylenie standardowe:

$$s = 0,327 \mu\text{g/kg}$$

- standardowej niepewności wartości średniej:

$$u_{(x_{obl})} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0,327}{\sqrt{5}} = 0,146 \mu\text{g/kg}$$

Celem stosowania CRM jest przede wszystkim obliczenie poprawności, wyrażonej jako odzysk zgodnie z zależnością:

$$R = \frac{x_{obl}}{x_{CRM}}$$

Wartość odzysku przedstawia się głównie w postaci zapisu w %.

Dla danych obliczona wartość odzysku wynosi:

$$R = \frac{6,234}{6,3} = 98,95 \%$$

Ponieważ wartość odzysku obliczana jest w oparciu o wartości, z których każda podawana jest z niepewnością, także i odzysk powinien być podany z wartością niepewności. W tym celu należy obliczyć względną standardową niepewności zarówno wartości certyfikowanej jak i wartości średniej.

Względna standardowa niepewność wartości certyfikowanej wynosi:

$$u_{r(x_{CRM})} = \frac{U_{(x_{CRM})} / k}{x_{CRM}} = \frac{1,4 / 2}{6,3} = 0,11$$

Z kolei względna standardowa niepewność wartości oznaczonej wynosi:

$$u_{r(x_{obl})} = \frac{u_{(x_{obl})}}{x_{obl}} = \frac{0,146}{6,234} = 0,023$$

Stosując prawo propagacji niepewności obliczyć należy względną złożoną standardową niepewność odzysku:

$$u_{r(R)} = \sqrt{\left(u_{r(x_{CRM})}\right)^2 + \left(u_{r(x_{obl})}\right)^2} = \sqrt{(0,11)^2 + (0,023)^2} = 0,112$$

a złożona standardowa niepewność odzysku wynosi:

$$u_{(R)} = R \cdot u_{r(R)} = 98,95 \cdot 0,112 = 11 \%$$

a rozszerzona niepewność odzysku dla współczynnika rozszerzenia $k = 2$ wynosi:

$$U_{(R)}(k = 2) = 2 \cdot u_{(R)} = 22 \%$$

Alternatywnym sposobem może być wykorzystanie zależności:

$$U_{(R)} = k \cdot \frac{\sqrt{\left(u_{(x_{CRM})}\right)^2 + \left(u_{(x_{obl})}\right)^2}}{\left(\frac{x_{CRM} + x_{obl}}{2}\right)} = 2 \cdot \frac{\sqrt{0,7^2 + 0,146^2}}{\left(\frac{6,3 + 6,234}{2}\right)} = 0,228 = 23\%$$

W konsekwencji obliczona wartość poprawności jako wartość odzysku powinna być zapisana jako:

$$R \pm U_{(R)} = 99 \pm 22 [\%]$$

Wnioski:

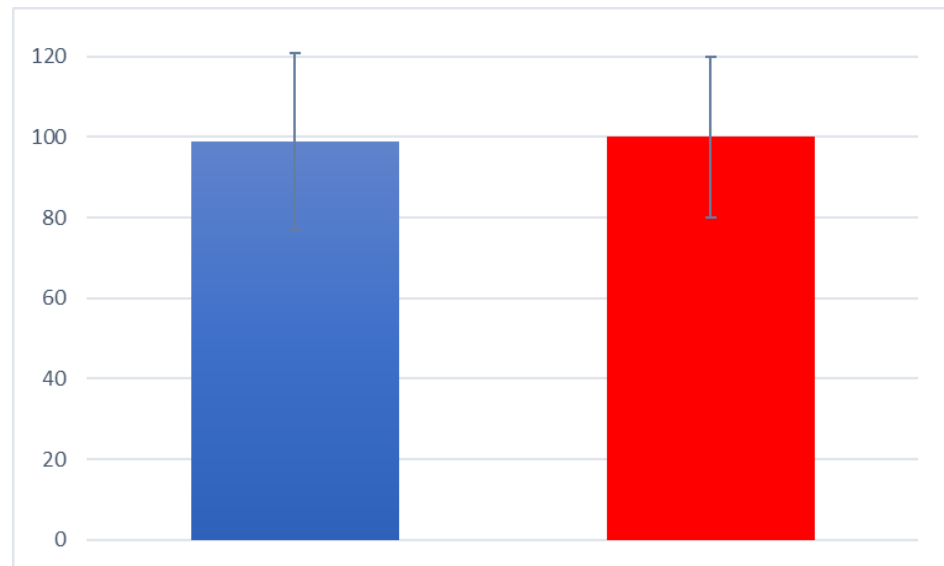
1. Wartość 100 % mieści się w przedziale reprezentowanym przez niepewność wokół obliczonej wartości odzysku – wyniki pomiarów dla próbek rzeczywistych nie powinny być korygowane o wartość odzysku.
2. Niepewność odzysku jest w tym przypadku determinowana przez niepewność wartości certyfikowanej – jakość CRM. Chcąc zmniejszyć tę wartość koniecznym jest zakup odpowiedniego CRM o mniejszej wartości niepewności.

$$R \pm U_{(R)} = 99 \pm 22 \text{ [%]}$$

lub: $77 \div 121 \text{ [%]}$

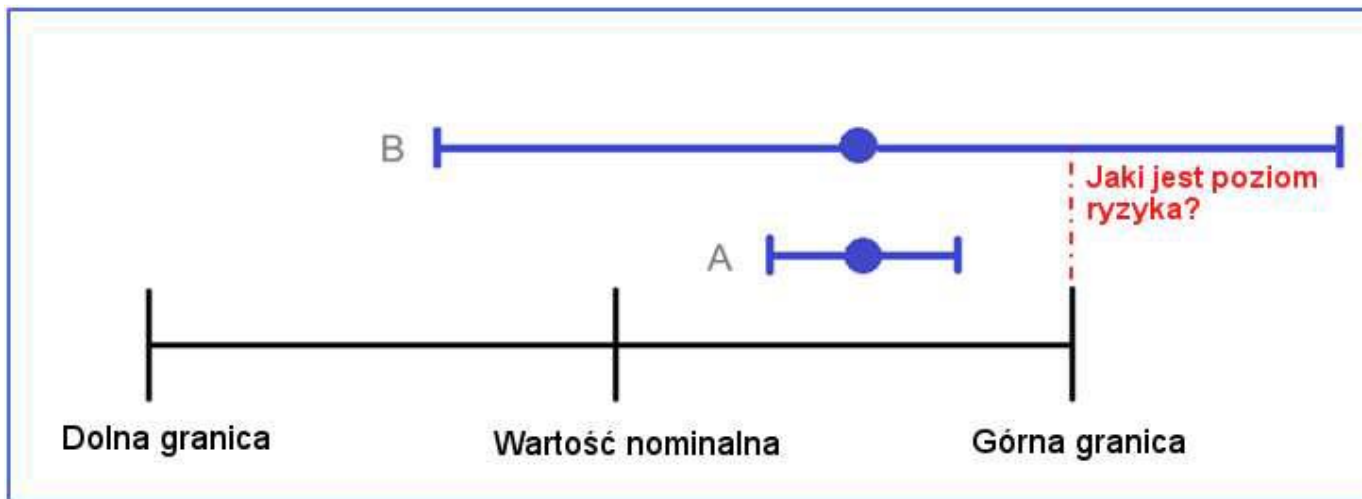
Najczęściej stosowane zalecenia dotyczące odzysku (poprawności) to $80 \div 120 \text{ [%]}$

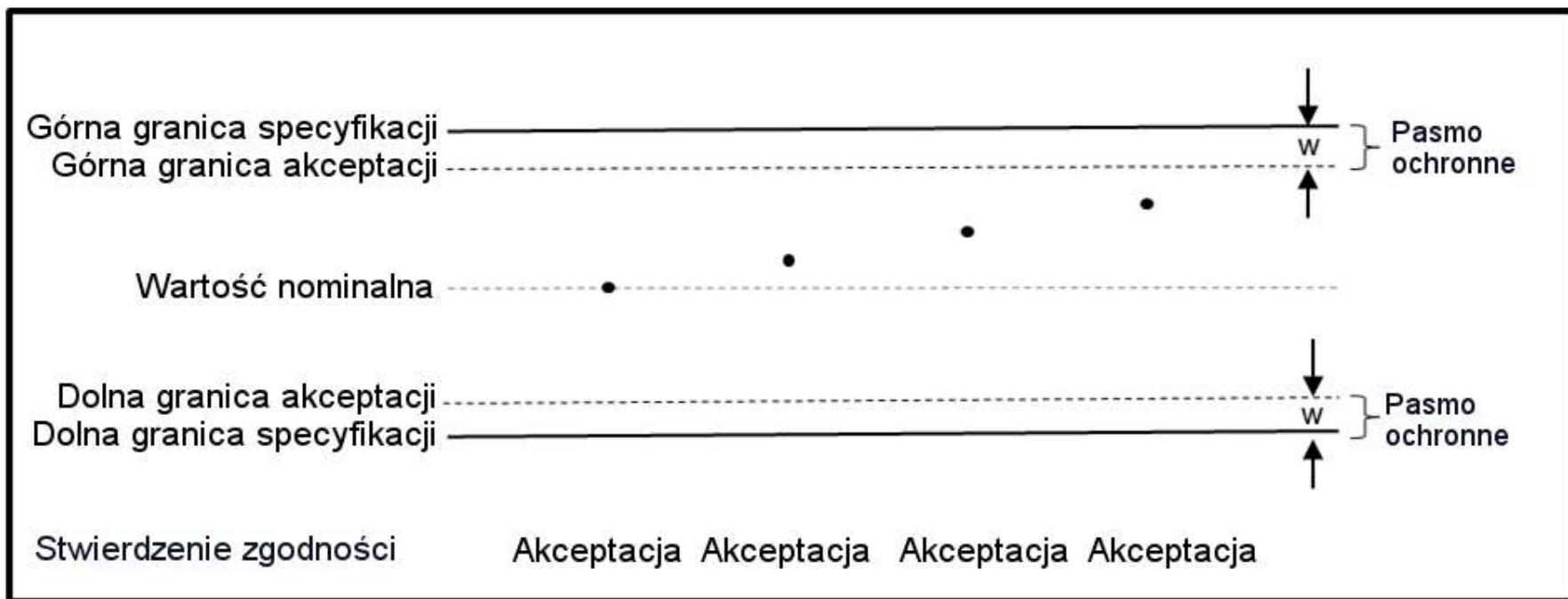
Wniosek???

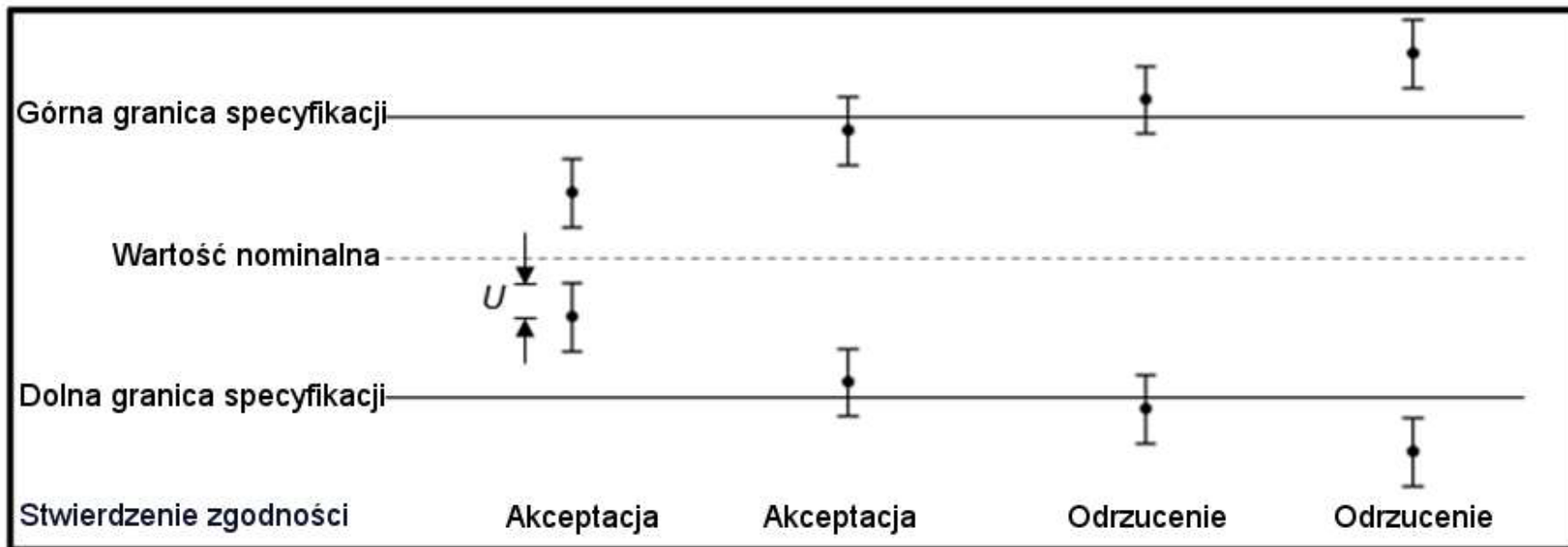


Wytyczne dotyczące zasad podejmowania decyzji i stwierdzeń zgodności

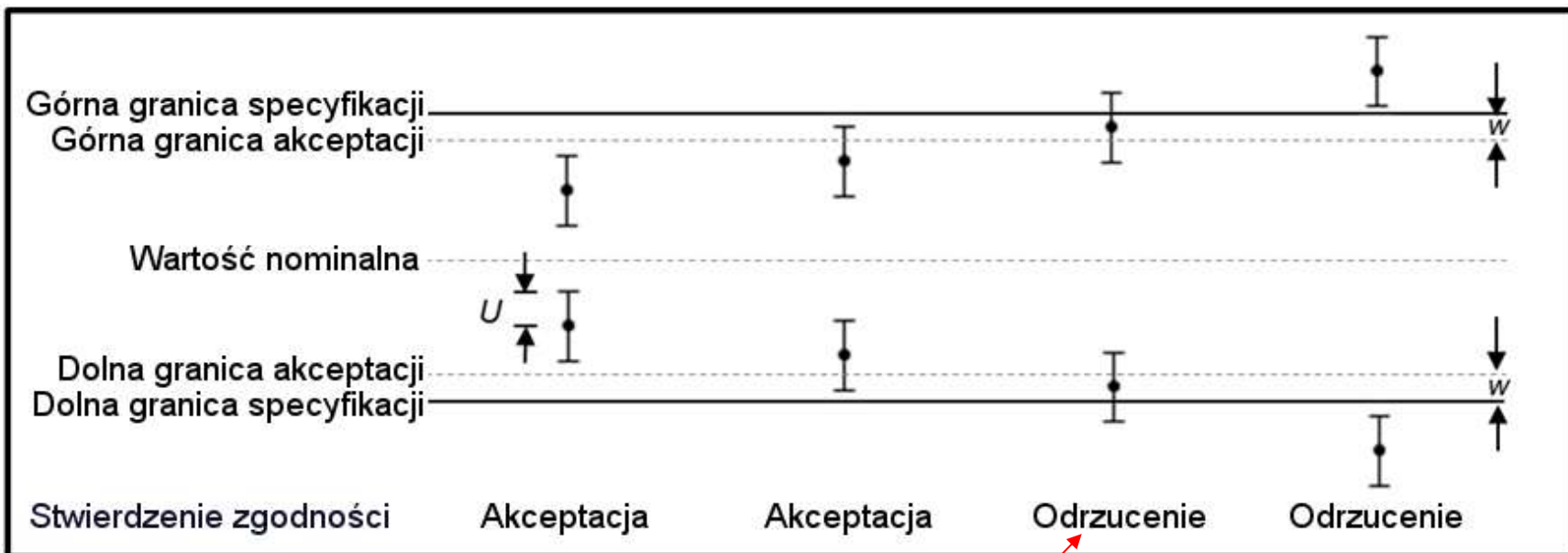
ILAC-G8:09/2019



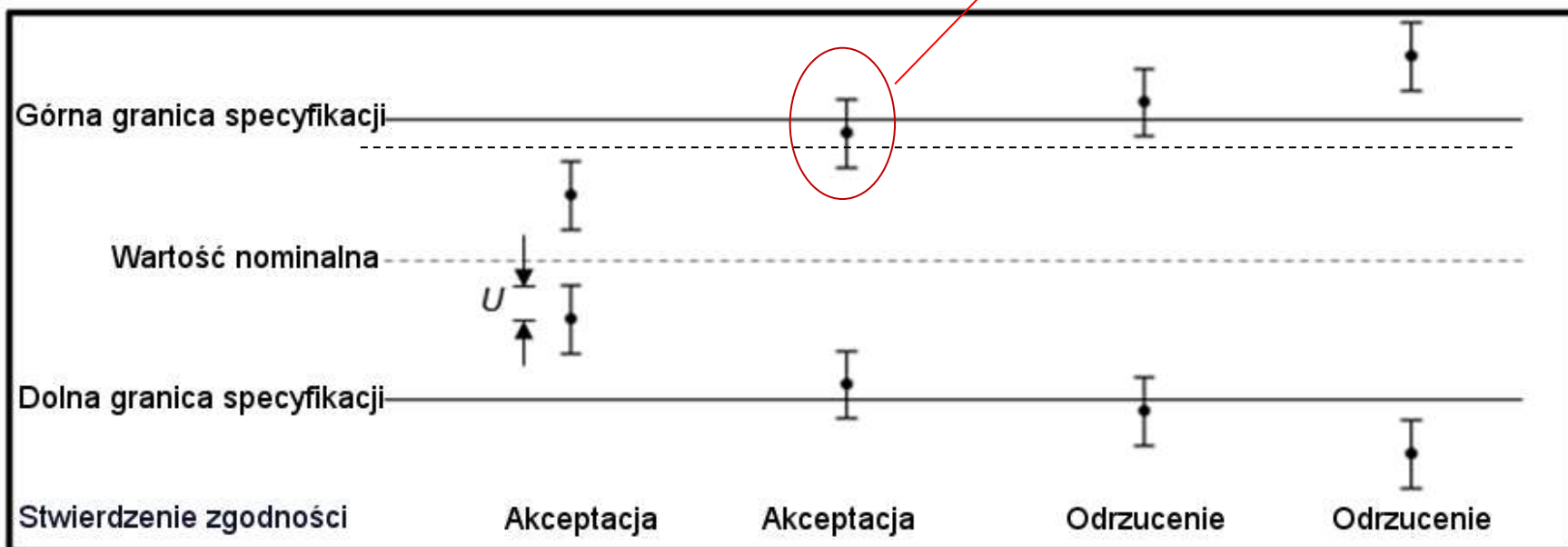




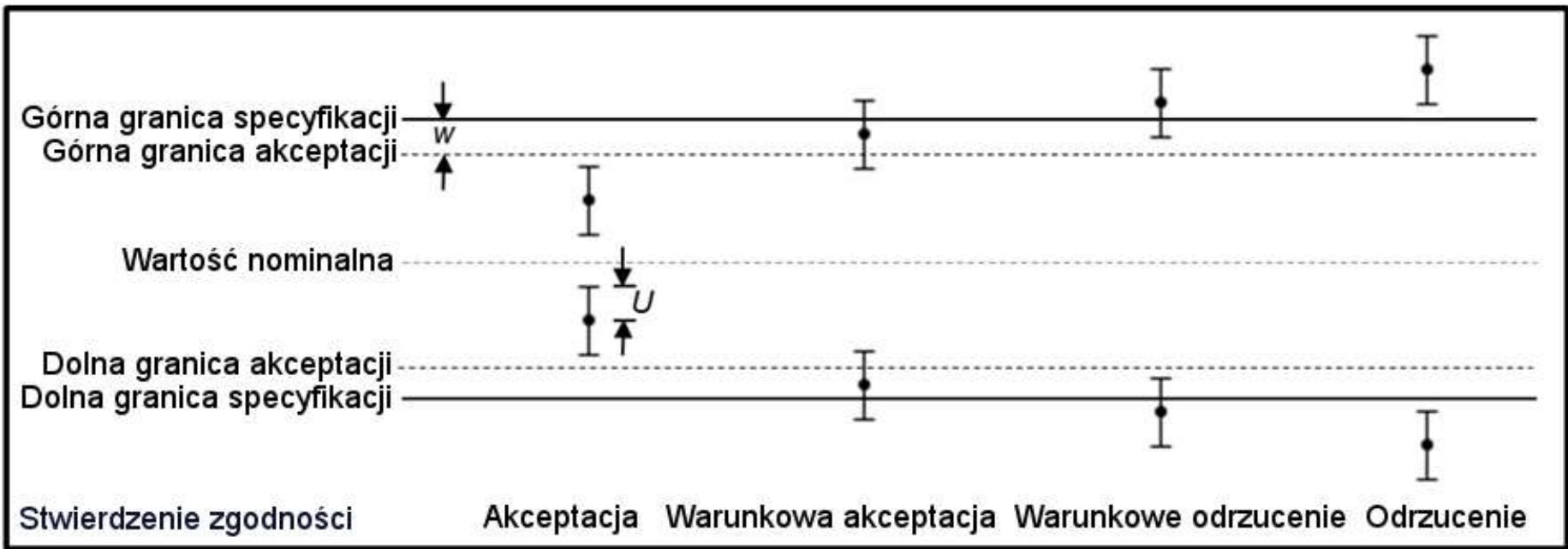
Binarne stwierdzenie zgodności:
 akceptacja
 odrzucenie



$U = 95\%$ rozszerzona niepewność pomiaru



$U = 95\%$ rozszerzona niepewność pomiaru



$U = 95\%$ rozszerzona niepewność pomiaru

Niebinarne stwierdzenie zgodności:

- akceptacja,
- warunkowa akceptacja,
- odrzućenie,
- warunkowe odrzućenie