

Az AMC technikai hírlevelek informális, de irányadó közlönyök az analitikai társadalom számára érdekes technikai ügyekről. Az RSC Analitikai Részlegének Analitikai Módszerek Bizottsága adja ki, gondosan lektorálva.

A technikai hírlevelek a webhelyén megtalálhatók: <http://www.rsc.org/membership/networking/interestgroups/analytical/amc/technicalbriefs.asp>

A csodálatos Horwitz függvény

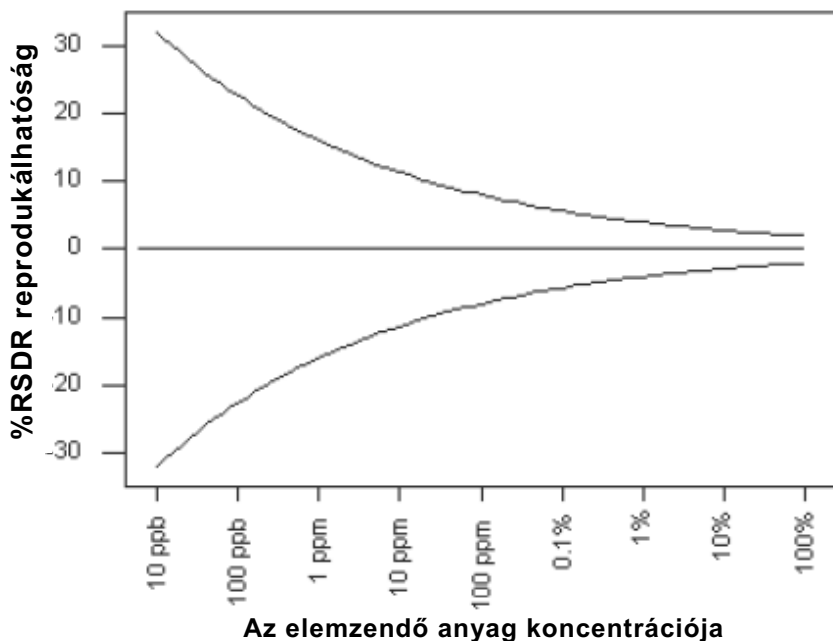
Körvizsgálatok

Dr. William Horwitz sok éven keresztül volt ismert, mint a körvizsgálatok, illetve – a korrektebb IUPAC terminológia szerint – a laborok közötti módszer-teljesítményvizsgálat „pápája”. A körvizsgálatokban a szervező a vizsgálati anyagból kettős sorozatot oszt szét a résztvevő laboratóriumok között, amelyek azután egy szigorúan meghatározott módszerrel, vakon elemzik azokat. Az eredményeket visszaküldik a szervezőnek, aki kiszámítja az ismételhetőség és reprodukálhatóság (utóbbi laborok közötti) relatív szórását (s_r és s_R). Ezeknek a statisztikáknak alapján ítélik meg az analitikai módszerek teljesítőképeségét. Több ezer analitikai módszert vetettek alá körvizsgálatnak (főleg az élelmiszer-analitikában) és Bill Horwitz alaposan tanulmányozta az eredményeket.

A Horwitz „trombita”

A sok rendelkezésre álló eredményből e relatív szórások meglepő alakulását vette észre. Ha az elemzendő anyag koncentrációja két nagyságrenddel csökkent, akkor kétszeresére nőtt meg a reprodukálhatóság relatív szórása (RSDR). Az elemzendő anyag 100%-os koncentrációjánál az RSDR 2% volt, 1%-nál az RSDR 4% volt, míg 0,01% (10 ppm) mellett az RSDR kb. 8%-ra nőtt. Ez a tendencia minimum a ppm alatti szintekig érvényes maradt. Ebből a megfigyelésből származik a híres „Horwitz trombita” [1], amely az

összefüggést egy kétutas, egy-sigma megbízhatósági intervallumként ábrázolta (1. ábra)



1. ábra: A „Horwitz trombita”: Kötekedők kifogásolhatják a negatív RSD értékeket- a vonalakat fogjuk fel inkább megbízhatósági határoknak

Ennek egy érdekes aspektusa, hogy a körvizsgálatok eredményei az elemzendő anyagtól és a vizsgálati mintától, illetve a mérési módszer alapját képező fizikai elvtől függetlenül követni látszottak ezt a törvényt. Emellett a pontosság az idők folyamán nem javult, dacára az analitikai technikák hatalmas fejlődésének: sőt ellenkezőleg, kiderült, hogy az 1920-as években végzett körvizsgálatok szórása kisebb volt, mint az 1990-es években végzeteké.

Körvizsgálati adatok

Persze az összes RSDR értékek mindegyike nem esett pontosan a feltüntetett matematikai függvényre. Ennek több kézenfekvő oka van. Először is, az egyes RSDR értékeket kisszámú eredményből állapították meg (a tipikus 10-20 résztvevő statisztikai szemszögből „kicsi”), ennek megfelelően nagy volt a szórás. A becült RSDR

könnyen változhatott $\pm 30\%$ -kal. Egymagában ez a faktor felelős a matematikai függvény körüli szóródás kb. feléért. Másodszor, az RSDR valamennyit egyazon módszer esetén is változik, különösen a kimutatási határ 50-szeresénél kisebb értékek esetén. Végezetül egyes módszerek természetüknél fogva kissé pontosabbak másoknál. Mindezek ellenére, a hatalmas adathalmaz egészére, a medián tendencia rendkívül közel volt Bill Horwitz egyszerű törvényéhez.

A függvény matematikai alakja

A Horwitz összefüggés függvényalakját pontosabban megérthetjük, ha a hagyományos „trombitát” az előrebecsült reprodukálhatósági szórás σ_H és c koncentráció matematikailag egyenértékű összefüggésével helyettesítjük, azaz

$$\sigma_H = 0,02 c^{0,8495}$$

illetve logaritmikusan, a lineáris egyenlet:

$$\log_{10}\sigma_H = 0,8495\log_{10}c - 1,6990$$

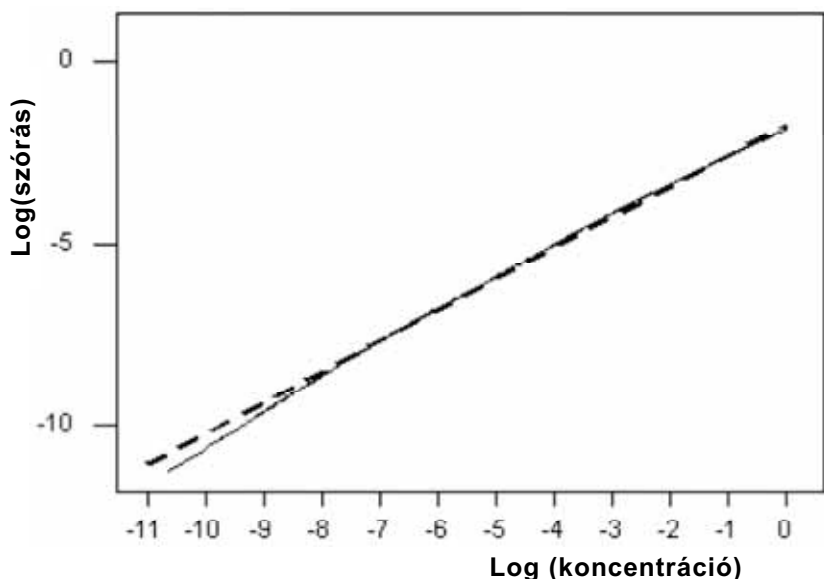
ahol a σ_H és a c tömegarányok. Ez egy egyszerű hatványfüggvény, de a kitevője furcsa, 0,8495 ($=1-\log_{10}2/2$)

A linearizált Horwitz függvény a fenti formában hasznos módszert kínál az analitikai rendszerek empirikus vizsgálatára. A Horwitz által 1996-ig bezárólag összegyűjtött körvizsgálati adatokra (több mint 4000 eredmény) alkalmazva kiderül, hogy a függvény a magas koncentrációk mellett (10 tömeg % felett) kissé pesszimista, és még hangsúlyozottabb ez az alacsony, nyomnyi koncentrációk mellett. Kb. 10 ppb alatt azt a tendenciát látjuk, hogy az RSDR nem változik, kb. 20-25%. Ennek oka, hogy egy nagyobb relatív szórású módszer aligha adhat hasznos mennyiségi információt: az eredmények a kimutatási határ alá kerülnek[2].

Továbbá a 10 ppb és a 10% közötti tartományban az empirikus kitevő nem pontosan a Horwitz függvény által megadott érték, közelebb van a 0,824-hez. E kisebb eltérések ellenére azonban a Horwitz függvény még mindig lenyűgöző, mint az a 2. ábrán is látható.

A jártassági vizsgálati adatok gyűjteménye hasonló függvényt ad. A FAPAS (élelmiszer hatékonyságvizsgálati séma) korai adatai kitűnően illeszkednek egy Horwitz típusú függvényre[3], melynek alakja

$\sigma=0,023c^{0,826}$. Ez azt mutatja, hogy a pontosság kissé rosszabb, mint a körvizsgálatoknál, de ez aligha meglepő: a jártasságvizsgálatok magukban hordozzák az analitikai módszer változtatásával járó bizonytalanságot is, ami a körvizsgálatokban nyilvánvalóan nincs jelen.



2. ábra: A körvizsgálati adatok (alsó, folytonos vonal) összevetése a Horwitz függvénnyel (szaggatott vonal). A 10 ppb alatt látszik a szisztematikus eltérés. Az egységek tömegarányok (pl. 1%=0,01; 1 ppm=10⁻⁶)

Teljesítmény-értékelés

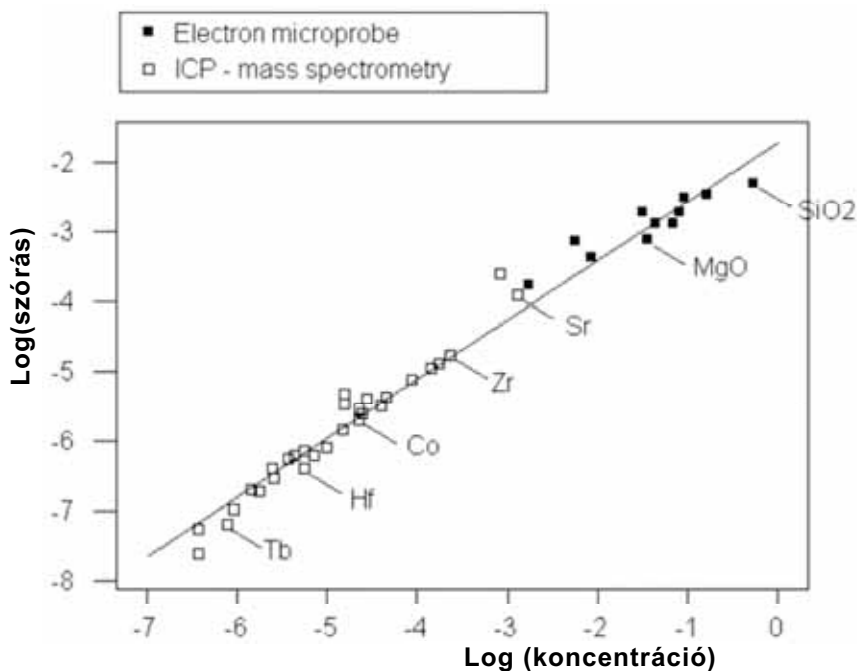
A Horwitz függvényt manapság elterjedten használják az analitikai módszerek teljesítőképességének értékelésére a Horrat érték formájában, amelyet a következőképpen definiálnak:

$$\text{Horrat} = s_R / \sigma_H$$

Az az analitikai módszer, amely a körvizsgálatok során egynél lényegesen rosszabb Horrat értékeket ad, hibás és javításra vagy elvetésre szorul. A függvény maga is teljesítménymérő bizonyos fontos jártasságvizsgálatokban, a Horwitz reprodukálhatósági szórását a z pontszám számításához használt σ értékkel egyenlővé téve. Ez utóbbi döntés azon alapul, hogy a Horwitz törvény sok alkalmazási területen egy célnak megfeleléségi kritériumot ír le[4].

Általánosíthatóság

Bár széles körben alkalmazható, nem lenne ésszerű azt várni, hogy a Horwitz törvény minden eshetőségre megfelelő. Könnyen eszünkbe jut minden olyan alkalmazás, ahol nagy pontosságra van szükség, és bizonyíték van arra, hogy a laboratóriumok teljesíteni tudják ezt a fokozott igényt. A függvény azonban sokszor tűnik alkalmasnak nem élelmiszeranalitikai területen is. Az általánosíthatóság meglepő esete egy újabb laboratóriumi körvizsgálat, ahol vulkánikus üveget mikroszondás módszerrel (lézer elpárologtatásos inductíven csatolt plazma tömegspektrometria és elektron szonda) elemezték[5]. Ez a tesztanyag a lehető legtávolabb áll az eredeti Horwitz adatokat szolgáltató módszerektől és anyagoktól, különösen azért, mert a LA-ICP-MS módszerrel elemzett anyag tömege csak pár mikrogramm. Az adatok (3. ábra) meglepő fokon egyeznek a Horwitz függvénnyel.



3. ábra: Mikroszondás módszerrel kapott, laborok közötti szórási adatok (pontok) összehasonlítása a Horwitz függvénnyel (vonal). Minden pont más-más elem

A függvény lehetséges magyarázata

Amellett, hogy hasznos is, a Horwitz trombita jelentős elméleti érdekességgel bír. Aligha feltételezhető, hogy egy olyan egyszerű matematikai törvénynek, ami az elemzendő anyag legalább hat nagyságrend koncentrációtartományában és nagyszámú módszer esetén igaz, ne lenne mögöttes értelme, ami komoly megfontolást igényel. Ezideig azonban senki sem tudta alapelvekkel megmagyarázni a különös empirikus kitevőt, bár erre többet tettek kísérletet. Egy fizikai törvényszerűség kifejeződését látjuk, vagy pszichológiai alapja van? Ez nagy horderejű cikk lehetne a Nature-ben, ami még vár valakire!

Életrajz

Bill Horwitz 57(!) évi munka után 2004-ben ment nyugdíjba az FDA-tól. Az AOAC-tól 1995-ben egy egyedülálló személyi kitüntetést kapott, az RSC-től 2000-ben a Boyle érmet. További életrajzi részleteket illetően ld. Chemistry International, 2000, **22** (6. szám, november)

Hivatkozás

- [1] W Horwitz, L R Kamps, K W Boyer, J Assoc Off Anal Chem, 1980, **63**, 1344.
- [2] M Thompson and P J Lowthian, J AOAC Internat, 1997, **80**, 676-679.
- [3] M Thompson and P J Lowthian, Analyst, 120, 271-272.
- [4] M Thompson, Analyst, 1999, **124**, 991.
- [5] P J Potts, M Thompson, and S Wilson, Geostandards Newsletter, 2002, **26**, 197-235.