

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.

Levelezési cím: The Analytical Methods Committee, The Royal Society of Chemistry, Burlington House, Piccadilly, London W1V 0BN.

A technikai hírlevelek a webhelyen megtalálhatók: <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp>

Hogyan kombináljuk a jártasságvizsgálati eredményeket a saját bizonytalansági becslésünkkel – a zéta pontszám

A jártasságvizsgálat módszerével a speciális méréseket végző laboratóriumok pontossága rendszeresen ellenőrizhető. Az analitikai kémiában a jártasságvizsgálat általában úgy történik, hogy a vizsgálati anyag azonos adagjait szétosztják az elemzésben résztvevők között, mint elemzendő ismeretlent. A laboratóriumok rutin körülmények között végrehajtják a vizsgálatot és az eredményeket a szervezőnek egy adott határidőn belül jelentik. A szervező ezután az eredményeket pontokká alakítja, amelynek alapján a résztvevő megállapíthatja az eredményei pontosságát, a célnak megfelelőség kritériuma szerint.

A jártasságvizsgálat (PT) fő célja, hogy a résztvevők bebizonyíthassák, megfelelnek a külső elvárásoknak, illetve sikertelenség esetén megtalálják a nem várt hibákat az eredményeikben. A nem várt hibák miatt vizsgálni kezdhetik a problémák okait, és ha szükséges, javító intézkedéseket tehetnek.

A jártasságvizsgálatnak az eredeti önsegítő ideán túl további célja is van. Az akkreditáló testületek rendszerint megkövetelik, hogy a jelölt laboratóriumok:

- vegyenek részt megfelelő jártasságvizsgálatban, ha lehetséges és
 - kielégítő teljesítményt nyújtsanak,
 - legyen eljárásuk a kivételes hibák vizsgálatára az előfordulásuk esetén.
- Emellett a laboratóriumok egyre gyakrabban használják a jártasságvizsgálati eredményeket, hogy igazolják szakértelmüket, amikor egy analitikai munkára pályáznak.

Pontrendszerek

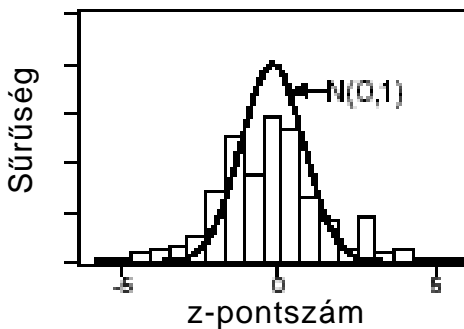
Az analitikai kémiában használt legtöbb jártasságvizsgálati séma a Harmonizált Ajánlás [1] (Harmonised Protocol) pontrendszerét használja. Ebben a rendszerben a résztvevő x eredményét egy „z-pontszámmá” alakítják át a következő egyenlettel:

$$z = (x - x_{ass}) / \sigma_p$$

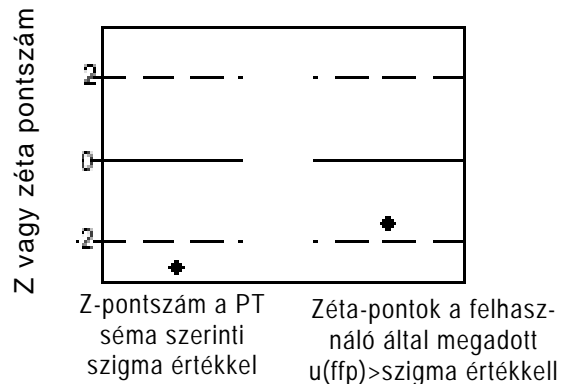
ahol $-x_{ass}$ a hozzárendelt érték, a szervező legjobb becslése a valódi értékre, σ_p a szórás úgynevezett célértéke. $(x-x_{ass})$ a hiba becslése az eredményben, z ugyanez a hiba egy speciálisan számított skálán.

Egy ideális jártasságvizsgálati sémában a σ_p értékét a rendeltetésre való alkalmasság alapján határozzák meg, az eredményben azt a bizonytalanságot képviseli, amely az adat felhasználásától függően megengedhető. Jegyezzük meg, hogy a σ_p a végfelhasználó követelményét adja meg, nem az adatét. A szervezőtől függ, hogy önkényesen határt szabjon a z értékek. Ha a résztvevők egészében megfelelnek a kritériumnak, de nem jobbak annál, azt várjuk, hogy z durván úgy viselkedik, mint egy random normál változó, nulla átlaggal és egységnyi szórással $[N(0,1)]$. Ezért van, hogy sok szervező a megfelelő teljesítménynek azt tekinti, ha z értéke ± 2 közé esik. Az 1. ábrán a nem megfelelő adatra mutatunk be példát.

Ha σ_p -t úgy választjuk, hogy az adatokat írja le (nem pedig a követelményeket), például ha értékét a résztvevők eredményeinek robusztus szórásának vesszük, a z -pontok szórása egységnyi lesz, és kb 95%-uk a „kielégítő” kategóriába fog esni, függetlenül bármely célszerűségi megfontolástól. A résztvevők időnként azal a problémával szembesülnek, hogy a megbízójuk „célnak megfeleléségi” kritériuma nem az, ami az általuk használt PT sémáé. Ez könnyen megeshet: a jártasságvizsgálati séma az analízisterületnek megfelelő általános kritériumot szab meg, míg a résztvevő speciális alkalmazással foglalkozik. Ennek feltételezett eredménye látható a 2. ábrán.



1. ábra



2. ábra

Így a résztvevő rossz pontszámot kap a jártasságvizsgálati sémában, de jobbat kapna, ha a célérték kompatibilis lenne a megbízó igényeivel. Ráadásul az analitikusokat arra biztatjuk, becsüljék meg mérési bizonytalanságukat és most szeretnék tudni, hogy ez az információ beépíthető-e a jártasságvizsgálati pontszámukba. Ezekkel a lehetőségekkel először az AMC számolt [3, 4].

A résztvevő számára ajánlott út egy segédpontszám, az úgynevezett „zéta-pontszám” számítása a következő egyenlettel:

$$\xi = (x - x_{ass}) / u_{ffp}$$

Ebben az egyenletben a nevező u_{ffp} , ami a résztvevő vagy a végfelhasználó által megszabott, a célnak megfelelő bizonytalanság. A laboratóriumnak a jártasságvizsgálati séma hozzárendelt értékét kell alkalmazni a számításhoz. Ez a zéta pontszám az a testreszabott z-pontszám, ami a résztvevő egyedi körülményeihez igazodik. Akkrediálási vagy szerződéskötési célból a résztvevő felsorolhatja a kapott zéta pontszámokat és megadhatja azokat az u_{ffp} értékeket, amin alapulnak. Az u_{ffp} értéknek bizonyíthatóan igazolhatónak kell lennie, de az elemzendő anyag koncentrációjától függően változhat.

Az ISO 43-as útmutató hasonló stratégiát javasol, amelyet feltételezhetően maga a jártasságvizsgálati séma valósít meg. Ez az elv egy „En” számban testesül meg, amit a következő egyenlet ad meg:

$$En = (x - x_{ass}) / \sqrt{u_{ass}^2 + u_x^2}$$

Ez az elgondolás azonban csak két kikötéssel érvényes. Először is a képlet nem tükrözi a célnak megfelelőséget, mivel u_x -et (a laboratórium eredményének bizonytalanságát) alkalmazza, és nem u_{ffp} -t. Másodszor, az u_{ass} (a hozzárendelt érték bizonytalansága) kifejezés alkalmazása technikailag korrekt, de a felhasználót hamis biztonságérzetbe ringathatja. Lényegében, ha az u_{ass} elég nagy ahhoz, hogy számíton az egyenletben, elég nagy ahhoz is, hogy megkérdőjelezzük a jártasságvizsgálat érvényességét. Egyes jártasságvizsgálati protokollok ezért már tartalmazzák azt a kikötést, hogy u_{ass} -nak elhanyagolhatónak kell lennie. Az En szám alkalmazását tehát itt nem javasoljuk. Megjegyezzük, hogy az ISO 43-as útmutatót teljesen általánosnak tervezték és nem minden említett módszer szükségszerűen megfelelő az analitikai kémiában.

A jártasságvizsgálat szervezőinek bonyolult a zéta-pont számításokat a benyújtott bizonytalanságok alapján végezni. A szervezők így nem tudják ellenőrizni, megfelelők-e a bizonytalanságok, és képtelenek az azokon alapuló pontszámoknak jelentést tulajdonítani. Emellett a résztvevőknek a különböző megrendelőik miatt különböző célnak megfelelősségi kritériumaik lehetnek, amelyek mindegyike más pontszámhoz vezet. Ezért sokkal megfelelőbb, ha az egyes résztvevők saját maguk – a megrendelőikkel egyeztetve – számítják ki a saját zéta pontszámukat.

Hivatkozások

1. M Thompson, R Wood, Pure Appl. Chem., 1993, 65, 2133
2. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, www.measurementuncertainty.org
3. AMC, Analyst. 1995, 120, 2303
4. R E Lawn, M. Thompson, R F Walker, Proficiency Testing in Analytical Chemistry, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997
5. ISO Guide 43, Proficiency Testing by Interlaboratory Comparisons ISO, Geneva, 1997