

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>

## A visszanyerési tényezők becslése és alkalmazása

Az elemzendő anyag visszanyerésének becslése egy analitikai módszer validálásának jól megalapozott és lényeges része. A visszanyerési információ különlegesen fontos az ultra nyomelemzésben, pl a növényvédőszer-maradványok vagy állatorvosi gyógyszer maradványok meghatározásának bonyolult területén.

A visszanyerési információ felhasználása az analitikai eredmények korrigálására vitás kérdés volt a múltban. Egyes analitikusok a visszanyerés korrekcióját az analitikai módszer természetes kibővítésének tartották, mások elutasították ezt a gyakorlatot, mint az eredmények tiltott manipulását. Emelett eltérő gyakorlat alakult ki az analitika különböző területein. A nemzetközi fórumokon az újabb fejlemények rámutattak, hogyan kell ezeket a nehézségeket megoldani. A megoldás kulcsa a „Harmonizált irányelvek a visszanyerési információ felhasználására az analitikai mérések során” című dokumentumban található, (Pure Appl. Chem., 1999, **71**, 337-348), melyet a IUPAC, ISO és az AOAC International szponzorált.

Elismert, hogy a visszanyerés becslési módszerei bizonyos körülmények között nem kielégítőek. Az egyik általánosan alkalmazott módszer az analitikai módszer kivitelezése a vizsgálati anyag két azonos adagjával, melyek egyikéhez ismert tömegű hozzáadott elemzendő anyagot adtak hozzá. A visszanyerés becslését (a „szurrogátum” visszanyerését vagy „marginális” visszanyerést) a következő egyenlet adja meg:

$$R = (m_{\text{összes}} - m_{\text{natív}}) / m_{\text{hozzáadott}} / m_{\text{hozzáadott}}$$

ahol az  $m_{\text{összes}}$  és  $m_{\text{natív}}$  az elemzendő anyagnak az adalékolt és adalékolatlan mintában mért tömege. A probléma az, hogy a hozzáadott anyag visszanyerése nem feltétlenül egyezik a natív elemzendő anyagéval. A natív elemzendő anyag például kémiai kötésben lehet a szubsztráttal, míg a hozzáadott anyag szabad formában van jelen. A két forma esetleg nem egyenlően oszlik meg egy szétválasztási eljárásban.

Függetlenül a becslés problémáitól, a visszanyerés becslése hasznos ismeret és gyakran része a végfelhasználóval közölt analitikai jelentésnek. Itt a validitás nem kérdéses. Az a vitatott kérdés, hogy érvényes-e még tovább lépni ezen az úton. Ha az elemzendő anyag  $c$  koncentrációját kivonom a vizsgálati anyagból, és az elemzendő anyag visszanyerését  $R$ -nek becsülöm, igaz-e, hogy az elemzendő anyag koncentrációjának legjobb becslése egyszerűen  $c/R$ ? Nézzük meg, milyen érvek vannak a vitázó feleknek.

Érvek a korrigálás mellett

- A kémiai elemzés célja az elemzendő anyag valódi koncentrációjának meghatározása a vizsgálati anyagban. A valódi koncentráció csak akkor becsülhető, ha a szignifikánsan alacsony visszanyerést figyelembe vesszük
- a kis visszanyerés miatti korrigálatlan torzítás azt eredményezi, hogy az eredmények nem egyetemlegesen összehasonlíthatók, nem vihetők át, és ezért nem alkalmasak a kölcsönös elismerés elősegítésére
- a visszanyerés korrekcióba vétele matematikailag azonos alakú egye általánosan elismert technikákkal, például a belső standard alkalmazásával vagy izotóphígítással, ezért az elve nem kétséges.
- Bár a visszanyerési tényezőkhöz mindig tapad némi bizonytalanság, a bizonytalanság becsülhető és beépíthető a korrigált eredmények kombinált bizonytalanságába

Érvek a korrekció ellen:

- Az elemzendő anyag hozzáadásán és hasonló módszereken alapuló visszanyerés-becslés magasabb lehet, mint az eredetileg jelenlevő elemzendő anyag visszanyerése. Az elemzendő anyag korrigált koncentrációja még így is negatív torzítást hordoz.
- A becsült visszanyerési tényezők gyanúsak, mivel a visszanyerés függ a mátrixtól és az elemzendő anyag koncentrációjától.
- A visszanyerés kisebb eltérése az egységnyitől inkább véletlen hibáktól eredhet, mint az elemzendő anyag szisztematikus veszteségéből. (Ez magyarázza az egynél nagyobb visszanyerési tényezőt, amivel gyakran találkozhatunk.) Ebben a helyzetben a korrekció alkalmazása a korrigált eredmény abszolút bizonytalanságát növeli.
- A visszanyerés becslésének igen gyakran nagy a relatív bizonytalansága. Ez időnként ahhoz vezethet, hogy a visszanyeréssel korrigált eredménynek nagyobb lesz a relatív bizonytalansága, mint a korrigálatlan eredménynek. A nagy bizonytalanság alááshatja az analitikai tudomány szavahihetőségét.
- A szennyezők felső határértékét megszabó egyes törvényi előírások azon a megállapodáson alapulnak, hogy a végrehajtásban korrigálatlan eredményeket használnak.

## Racionális és empirikus módszerek

Valójában mindegyik felsorolt érv helyes, ebből arra következtethetünk, hogy a döntésnek (korrigáljunk-e a visszanyerésre vagy nem), a körülményektől kell függenie. Technikai szempontból fontos körülmény, hogy a módszer racionális vagy empirikus.

Egy racionális módszer esetén az elemzendő anyag egy diszkrét, jól definiált kémiai entitás, például réz. Sok különböző fizikai elv van, amely alkalmazható a réz meghatározására mondjuk talajban, de amíg elkerüljük az elemzendő anyag veszteségét, a szennyeződést és mátrix hatást, mindezen módszerek a réz valódi koncentrációját adják. Ezt az értéket úgy kapjuk meg, ha összehasonlítjuk a mért fizikai tulajdonságot a tiszta réz hígításaival, kalibrációval kapott értékekkel. Az eredmény tehát visszavezethető a tiszta elemzendő anyagra. Ha azt akarom, hogy a módszerem racionális legyen, világos, hogy a visszanyerést korrekcióba kell vennem. Minden racionális módszer ekvivalens.

Empirikus módszer esetén az elemzendő anyag nincs olyan jól definiálva. Erre példa az EDTE-vel extrahálható réz meghatározása talajból. Az EDTÉ-t úgy tekintjük, hogy képes a szerves kötésben levő fémeket kivonni talajból, így az összes jelenlevő rézből kivont réz aránya (azaz a visszanyerés) függ az adott talajmintában a szervesanyag arányától. Itt az eredmény a módszerre vezethető vissza, nem pedig az elemzendő anyagra. Ez teljesen elfogadható. De fel kell ismernem, hogy a különböző empirikus módszerek nem egyenértékűek. A visszanyerési korrekció nélkül kapott eredmények szükségszerűen empirikusak. Ennek az a folyamánya, hogy ha elfogadom, hogy empirikus módszert használok, nem kell a visszanyerésre korrigálnom. Ha azonban egy empirikus módszeren belül összehasonlíthatóságra törekszem, az eljárásnak szigorúan definiáltnak kell lennie.

### A Harmonizált Irányelvek (rövidített) ajánlásai a következők:

- A menysiségi analitikai eredményeket a visszanyeréssel korrigálni kell, ha nincs különleges okunk ennek ellenkezőjére (például a módszer empirikus)
- A (racionális módszerek) visszanyerés értékeit a módszer validálásának részeként kell becsülni, akár korrekcióba vesszük, akár nem (a visszanyerési értékeket időközönként felül kell vizsgálni)
- Ha visszanyerési korrekciót kell alkalmaznunk, a becslés módszerét meg kell adn a módszer leírásában
- A rutin analízisben a visszanyerésre belső minőségellenőrző grafikont kell meghatározni