

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>

## Mit tegyünk a kimutatási határ alatti eredményekkel? A jelentéktelen jelentése

*Hogy mi a teendő, ha az analitikai mérésünk eredménye a kimutatási határ alá esik, régóta zavar forrása. Maga a kimutatási határ fogalma is zavaros: miért kell annyi erőfeszítést fordítani a végleges definiálására, de sose teljesen sikeresen? Részben oka ennek a nehézségnek a kimutatási határ elterjedt képzete, egy olyan fekete lyuk körüli szint-féleség, amelyből valószínűleg nem kaphatunk információt.*

### A nulla mérése

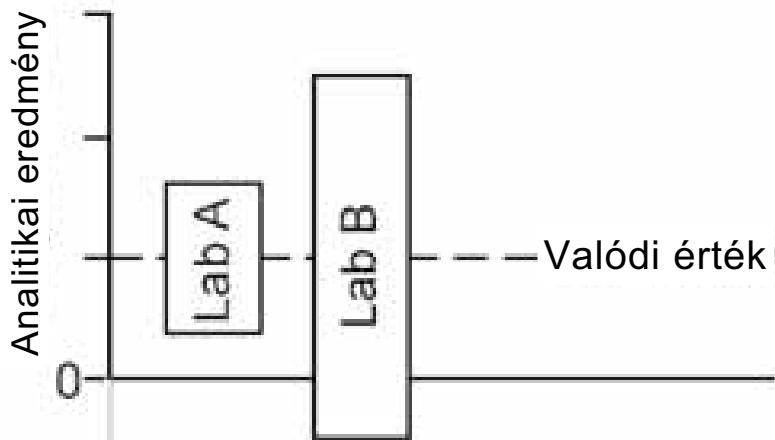
Hajlamosak vagyunk azt hinni, hogy ha értelmes méréseket próbálunk végezni, jóval a kimutatási határ felett kell dolgoznunk. Ez korrekt hozzáállás abban az esetben, ha megvalósítható, de egyszerűen nem vesz tudomást az élet egy nyilvánvaló tényéről: a legtöbb méréstannal foglalkozó emberrel ellentétben sok analitikusnak olyan koncentrációkat kell mérnie, amelynek valódi értéke nulla. Nézzünk erre egy példát: egy betiltott hozamnövelő koncentrációja egy sertésmáj mintában. A valódi válasz pontosan nulla lenne, hacsak a sertésnek nem adták illegálisan az anyagot. Ilyen és más kevésbé extrém körülmények között olyan eredményekkel találkozunk, melyek a kimutatási határ alá esnek. Továbbá a nulla mérésének problémája nem oldódik meg a technológia tökéletesítésével. Hogyan finomítsuk fogalmainkat az ilyen eredmények közléséről, és milyen tanácsot adjunk az adataink végfelhasználóinak azok értelmezésével kapcsolatban?

## A kis koncentrációk megadása

Végleges válasz hiányában legtöbbször a következő módok egyikén szokta a kimutatási határ alatti  $c_L$  eredményeket megadni:

- Nem kimutatható
- $c_L$ -nél kisebb
- értéke 0
- $c_L$  tetszőleges törtrésze, pl.  $c_L/2$
- a mért érték bizonytalanságának megadásával

Ezek közül melyik a legjobb? Világos, hogy a „nem kimutatható” a legrosszabb, mivel alig tartalmaz információt. A „nem kimutatható” esetén tipikus probléma az igazoló eredmények nyerése egy másik laboratóriumtól. Tegyük fel, hogy A laboratóriumnak a legjobb létező technika áll a rendelkezésére,  $c_{L,A}$  kimutatási határral, és kimutat egy tiltott anyagot a vizsgálati mintában. A B labor régebbi műszerekkel és magasabb  $c_{L,B}$  kimutatási határral rendelkezik, és megpróbálja igazolni ezt az eredményt, de nem tudja kimutatni az elemzendő anyagot. Az 1. ábrán az oszlopok a két eredmény kiterjesztett bizonytalanságát jelölik.



1. ábra: Két laboratórium mérési eredményeinek ábrázolása

Ilyen körülmények között az eredményt nem igazoltuk, tehát hatósági intézkedés nem hajtható végre. Ez nem elméleti lehetőség, hanem gyakran előfordul.

A következő legrosszabb több okból is a „kisebb, mint  $c_L$ “. Először is, nem vonható be egy egyszerű statisztikai feldolgozásba, például átlag számításába. Így ki kell hagyni a számításból, ami azt jelenti, hogy a leíró statisztika torzított lesz, kihagyva az igen alacsony értékeket. A „kisebb, mint  $c_L$ “ csak kissé működik jobban, az A labor/B labor esetben, mivel azt mondhatjuk, hogy az ismeretlen  $c$  koncentrációja valószínűleg a  $c_{L,A} < c < c_{L,B}$  tartományba esik, bár ez nem segít az igazolás szempontjából.

Az előzőnél jobb, de nem tökéletes lehetőség az ún. „kisebb, mint” értékre egy másik  $c_R$  érték megadása, ahol  $0 \leq c_R < c_L$ , mert egyszerűen fogalmunk sincs, hogy a tartomány melyik része a helyes. Az nem baj, hogy a „kisebb mint” adatok kisebbségben vannak, de ha a többség ilyen, akkor a választásunk félrevezető lehet.

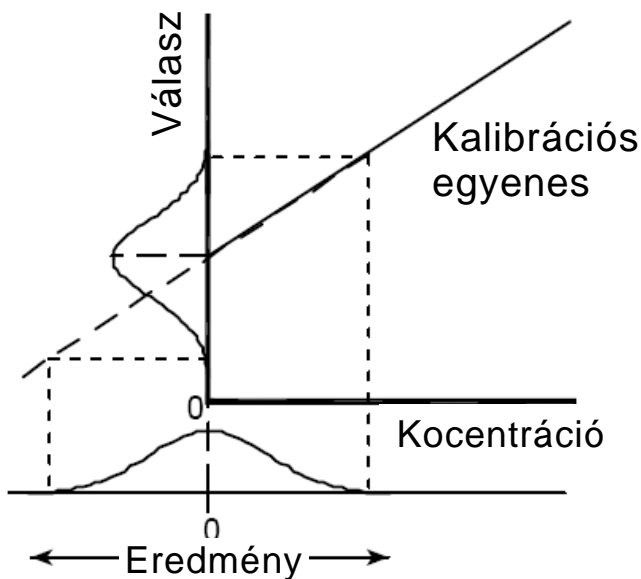
A legjobb megadási módszer a mért érték megadása a bizonytalanságával együtt, mivel ez tartalmazza a legtöbb információt. Ebből az eredményből bármely előző megadási módszer levezethető. Ehhez meg kell változtatnunk kissé az ISO bizonytalansági definícióját, hogy megengedjük, hogy a kiterjesztett bizonytalanság nulla alatt is lehessen. Ez nem rontja a fő érvünket.

## Negatív eredmények

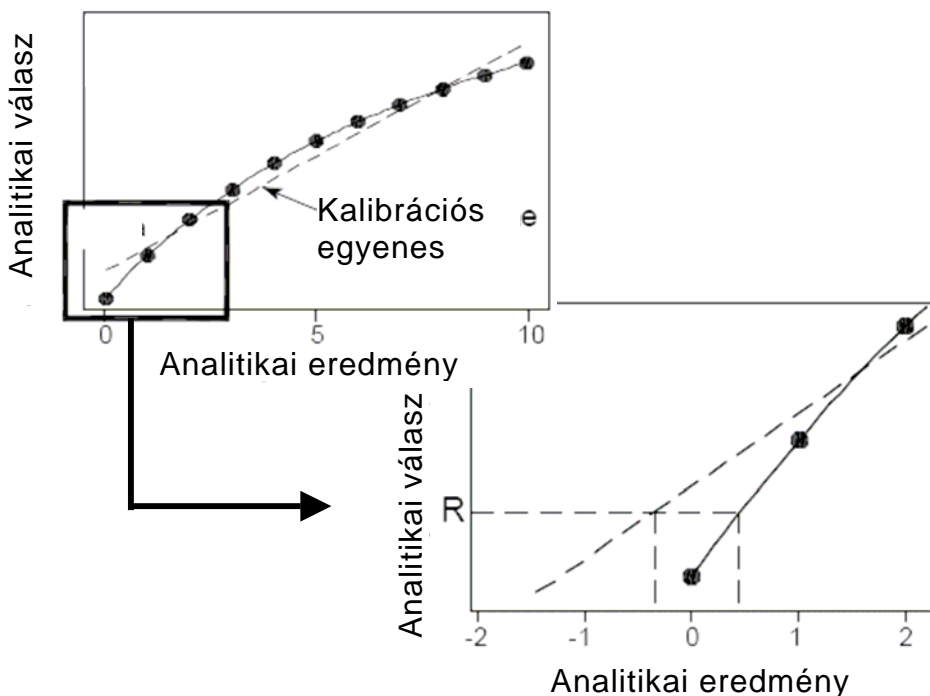
Egyes eredmények még kínosabbak, mint azok, amelyek egyszerűen a kimutatási határ alá esnek: ezek nulla alatt vannak. A koncentráció definíció szerint csak nulla vagy nagyobb lehet, de emlékeznünk kell arra, hogy az analitikai eredmények nem koncentrációk, hanem a koncentrációk hibával terhelt becslései.

Képzeljünk el egy tipikus helyzetet: van egy lineáris kalibrációnk és egy határtalan analitikai válaszuk, s ez az általános eset. A nulla koncentrációnál ismételt méréseket végezve a válaszok fele az átlag felett, fele az átlag alatt lesz. Az átlag alattiak a koncentráció tengelyen ábrázolva negatív eredményekhez vezetnek (2. ábra). Ezt a hatást a véletlenszerű (random) változások okozzák.

A módszeres hibák is adhatnak negatív eredményt. Az atomspektroszkópiás elem-meghatározásnál gyakran túlkorrigálják a zavaró hatásokat, ez az egyik oka a problémának. Egy másik gyakori ok a becsült kalibrációs függvény alsó végének rossz illesztése (3. ábra).



2. ábra: Véletlen hibák által okozott negatív eredmények keletkezése



3. ábra: A kalibrációs függvény rossz illesztése miatt keletkező negatív eredmények

Ezen az ábrán a folyamatos vonal a valódi kalibrációs függvényt mutatja, míg a szaggatott vonal a lineáris regressziós egyenes. Kis koncentrációknál, ahol  $R$  a válasz, az illesztett egyenes negatív eredményt ad.

Mit kell tennünk, ha ilyen negatív eredmény adódik? És adódik, hacsak ki nem töröljük. Ha a negatív eredményeket nullává alakítjuk, két dolog történik: az átlagos eredményt felfelé torzítjuk és csökkentjük a szórást. Mindkét hatás félrevezethet minket, azt gondoljuk, hogy az elemzendő anyag jelen volt, holott ez nem igaz. Tudományos szempontból a negatív eredményt meg kell hagyni.

## **Az eredmények megadása – javaslatok**

AZ AMC azt javasolja [1], hogy különböztessük meg az adatok regisztrálását az adatok közlésétől. Szigorúan tudományos szempontból az eredményeket úgy kell regisztrálni, ahogy jönnek, beleértve a kimutatási határ alatti és negatív eredményeket is. Becsülhetjük a bizonytalanságot is, hogy az eredményeket értelmezni tudjuk. Az ilyen eredményeket bármilyen statisztikai célra használhatjuk, amit csak kívánunk, anélkül, hogy félnünk kellene attól, hogy adatkezelési gyakorlatunkkal torzítást viszünk be. Ez kézenfekvő az analitikai minőségellenőrzés kontextusában, ahol az eredmények a laboratórium belső használatában maradnak.

Ezzel szemben szinte soha nem célszerű negatív eredményeket jelenteni egy megrendelőnek. Az AMC azt javasolja, hogy a közlés módja legyen megegyezés tárgya az analitikus és a megrendelő között. Az analitikus azonban közölheti a megbízóval a negatív eredményeket adó módszert a mérési bizonytalansággal együtt. A valós eredményeket szintén meg kell tartani arra az esetre, ha statisztikai elemzéshez kellenek vagy előre nem látott alkalmazás céljára.

## **Hivatkozás**

[1] AMC, Analyst, 2001, **126**, 256-259