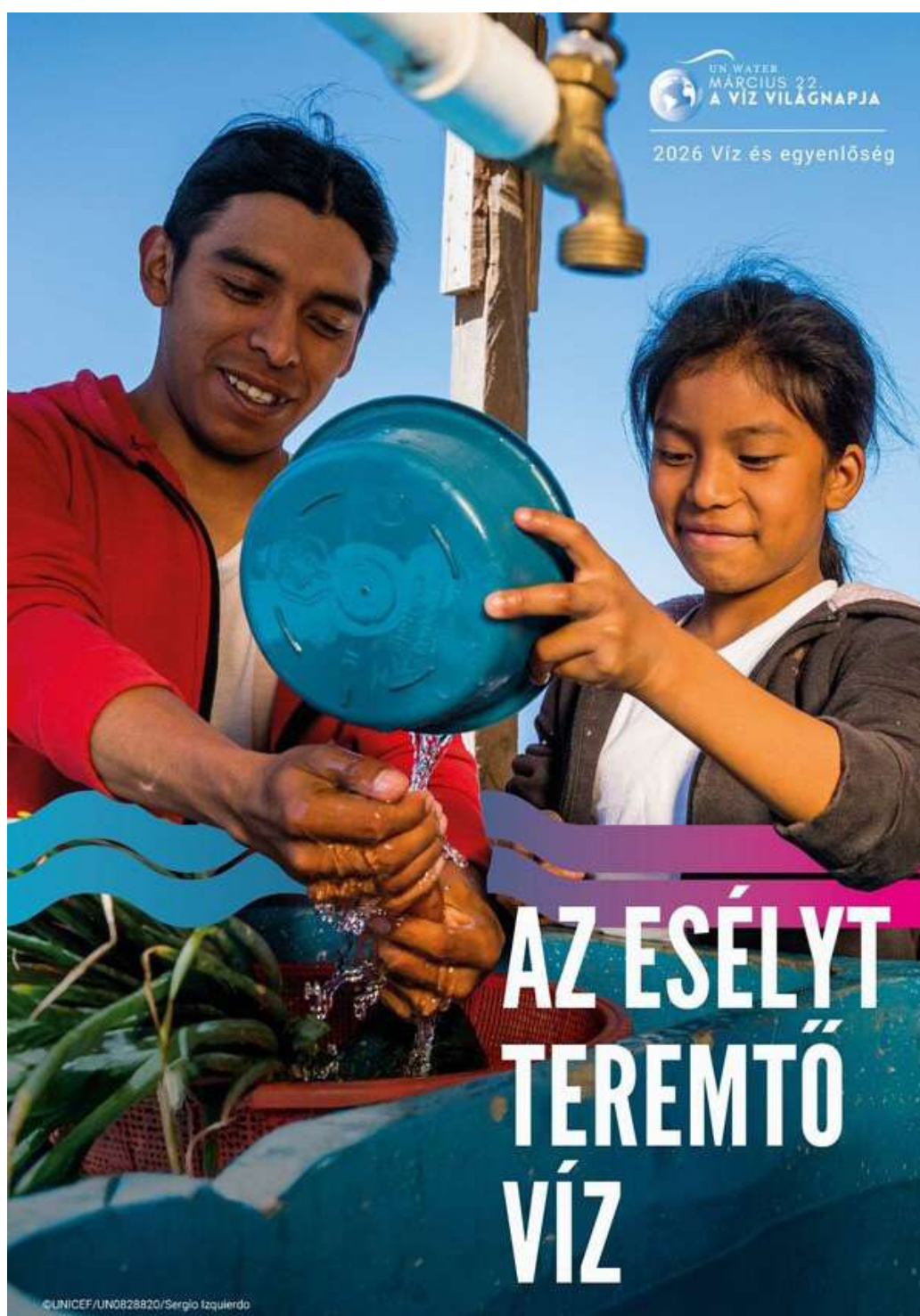


Híresatorna

A MAGYAR VÍZ- ÉS SZENNYVÍZTECHNIKAI SZÖVETSÉG LAPJA

2026/1. szám



MÉRÉSI EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE A „NULLA” KÖZELÉBEN (ELŐADÁSI ÖSSZEFOGLALÓ)

Dr. Szigeti Tamás János, Bálint Analitika Kft.

Összefoglalás

A gyakorlati életben hozott döntéseket túlnyomó többségben különböző vizsgálatok mérési eredménye alapján hozzák meg. Ehhez az adott szakterületre alkalmazható mérési technikára, mérési módszerre, és természetesen szaktudásra van szükség.

Tanulmányom központi témája ennél fogva a mérési eredmények értelmezése a nulla és a még megengedhető mennyiségek a határértékek közelében, rávilágítva azokra a statisztikai és fizikai korlátokra, amelyek az analitikai kémiai méréseket jellemzik. Megkísérlem a **határértékekhez közeli mérési eredmények** értelmezését, rávilágítva a statisztikai bizonytalanságok és a véletlenszerű hibák okozta nehézségekre. Részletezem a **Horwitz-arány** szerepét az analitikai módszerek pontosságának ellenőrzésében, valamint érintem a laboratóriumok közötti reprodukálhatóság kérdéskörét is. Kéziratom hangsúlyozza, hogy az **élelmiszerbiztonsági és ökológiai kockázatok** megítélése nem automatizálható, hanem alapos szakmai tudást és intuitív mérnöki gondolkodást igényel. Végezetül egy olyan üzleti modell lehetőségét próbáltam felvázolni, amelyben a megrendelő választhatja meg a kívánt mérési precizitást és érzékenységi szintet. A témával kapcsolatos tudnivalókat néhány klasszikus filozófiai utalással egészítettem ki, kiemelve a tudomány és a metafizika – véleményem szerint – elválaszthatatlan kapcsolatát.

1. Elméleti alapok: A határozatlanság és a valószínűség szerepe

Az ismeret- és méréselmélet alapvető korlátait Werner Heisenberg 1927-es kvantummechanikai határozatlansági relációjával jellemezhetjük, amely kimondja, hogy bizonyos fizikai mennyiségek egyazon időpillanatban, teljes (abszolút) pontossággal nem ismerhetők meg. A korlátozott pontosság nem a mérőberendezések technikai elégtelenségeiből következik. A megismerhetőség korlátozottsága a kvantumos rendszerek alapvető tulajdonsága.

Ez az oka annak, hogy a fizikai világ folyamatai csak valószínűségi összefüggésekben írhatóak le, és a mérési eredmények szükségszerűen bizonytalansággal terheltek (**Heisenberg, 1927**). Példaként említhető a hidrogénatom elektronhéjának statisztikus jellege, ahol az elektronok előfordulási valószínűsége a magtól nagy távolságban sem nulla. A méréselméletet áthatja a valószínűségi eloszlás elve: a bizonytalanság (határozatlanság) lényegében a fizikai megfigyelés eloszlási függvényének relatív szélességét vagy keskenységét jelenti.

A fizikai világ megfigyelési eredményeinek statisztikus jellege matematikai összefüggéseit először Carl Friedrich Gauss fogalmazta meg, ezzel együtt lefektette a mérési bizonytalanság értelmezésének matematikai alapjait is. Gauss a „Theoria motus corporum coelestium” című, 271 oldalas latin nyelvű

munkájában a csillagászati mérések megbízhatóságának (hibájának) matematikai összefüggéseit állapította meg. Eredményeinek különleges értéke, hogy az általa levezetett, eredetileg a makro világra vonatkoztatott összefüggések a mikrovilág, illetve a kémiai analitika mérési eredményeire is érvényesek. A normális eloszlás matematikai levezetése Gauss könyvében a „Libr. II. Sect. II. Determinatio orbitae e tribus observationibus completis” fejezetben található **(Gauss, 1808)**.

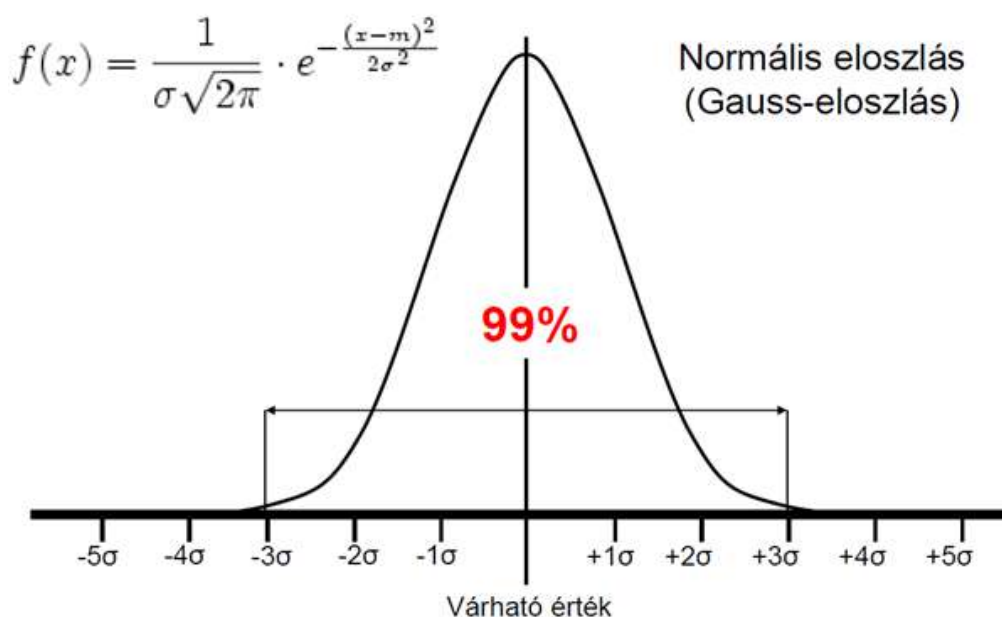
Az analitikai kémiai mérési eredmények alap-sokasága általában kielégítő módon jellemezhető Gauss normáloszlásra vonatkozó számítási mechanizmusával. Az ismételt mérési eredmények értékei jó közelítéssel Gauss-eloszlásúaknak tekinthetők **(Miller és Miller, 2018)**, amelynek gyakorisági görbéje a haranggörbe. A teljes görbe alatti terület egységnyi (100%), és a szórás (σ) határozza meg a mérési eredmények várható eloszlását az átlag körül **(1. ábra)**.

Az 1. ábrán látható normális eloszlási görbe $\pm 3\sigma$ elméleti szórás-tartományában az alap-sokaságra jellemző értékek 99%-át jellemzi. A mérési eredmények értelmezése ezért a mérési bizonytalanság nemzetközileg harmonizált metrológiai elveire épül (ISO, 1995).

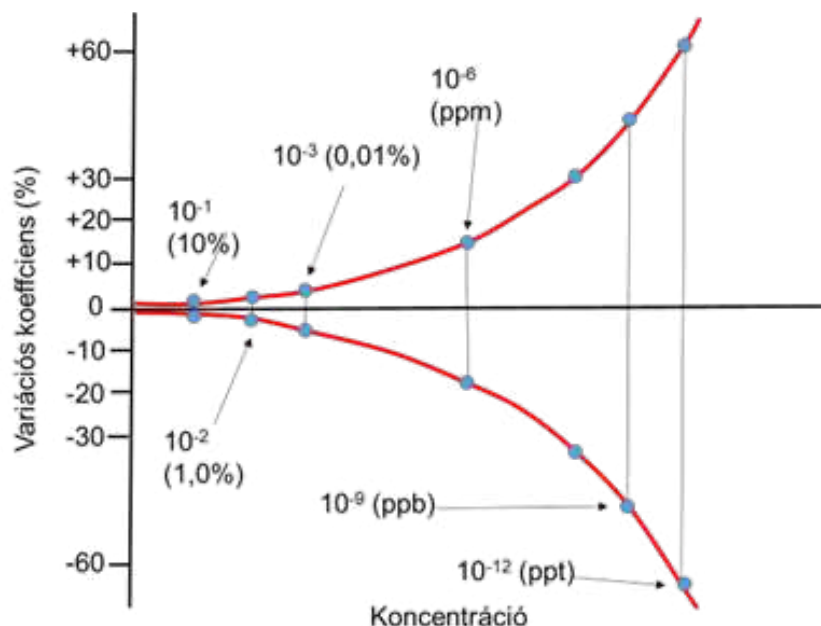
2. A Horwitz-függvény és a „Horwitz-trombita”

Dr. William Horwitz munkásságának eredményei többek között az analitikai vizsgálati eredmények megbízhatóságának és a mérési bizonytalanságoknak az objektív összefüggéseit írják le empirikus módon. Az általa kidolgozott HorRat (Horwitz-arány) egy olyan normalizált teljesítményparaméter, amely a módszerek elfogadhatóságát jelzi a laboratóriumok közötti pontosság (reprodukálhatóság) tekintetében.

Az analitikai módszerek pontosságának koncentrációfüggő változását empirikus úton írták le egy élelmiszeranalitika körvizsgálati



1. ábra. A normális eloszlás harang-görbéje (Gauss-görbe)



2. ábra. A Horwitz „trombita”

eredményei alapján (Horwitz és mtsai, 1980). Az összefüggés szerint a relatív szórás a koncentráció csökkenésével szükségszerűen növekszik, ami a nyom- és ultra-nyom tartományban jelentős reprodukálhatósági korlátokat eredményez.

A módszerteljesítmény értékelésére szolgáló HorRat arány a tapasztalati és az empirikusan várható relatív szórás hányadosa, amely a laboratóriumok közötti összehasonlíthatóság általánosan elfogadott mutatója (Horwitz és Albert, 2006). Nyomkoncentrációk esetén a relatív szórás növekedése általános analitikai jelenség, amely nem kizárólag módszertani hiányosságokra vezethető vissza (**Thompson, 2000**).

A HorRat arány figyelembe veszi, hogy a koncentráció csökkenésével a várható hiba természetes módon nő. Ezt ábrázolja a Horwitz-trombita (**2. ábra**), amely szemléletesen ábrázolja, hogy a vizsgált komponens

koncentrációjának csökkenésével hogyan nő a várható relatív szórás (RSDR) (**1. táblázat**):

- 100%-os koncentrációnál az RSDR kb. 2%
- 1 ppm (milliomod) szinten az RSDR már 16%
- 10 ppb (milliárdod) szinten az RSDR eléri a 32%-ot
- 100 ppt (billiomodban kifejezett koncentráció) esetén az RSDR akár 64% is lehet.

Horwitz megfigyelte, hogy az analitikai technikák impozáns fejlődése ellenére a mérési pontosság az idők folyamán érdemben nem javult; sőt, bizonyos esetekben az 1920-as évek körvizsgálatainak szórása kisebb volt, mint az 1990-es éveké. Ez arra utal, hogy a Horwitz-empíria kiállta az idők próbáját, és a fizikai elvektől független alapvető összefüggést ír le.

1. táblázat. A Horwitz-féle várható relatív standard deviációk értékei

Koncentráció	Decimális	RSD_R
100%	1	2%
1%	0,01	4%
0,01%	0,0001	8%
1 ppm	10^{-6}	16%
10 ppb	10^{-8}	32%
100 ppt	10^{-10}	64%

$$RSD_R = 2 \cdot C^{-0,5} (\%)$$

3. A HorRat arány és az inhomogenitás értékelése

A HorRat arány (Horwitz-arány, 3. ábra) alapvetően meghatározza az analitikai mérések megbízhatóságának értékelését, mivel ez egy olyan normalizált teljesítményparaméter, amely a mérési módszerek elfogadhatóságát jelzi a laboratóriumok közötti pontosság (reprodukálhatóság) tekintetében. A 3. ábra szerint kétféle HorRat-értéket lehet értelmezni: egy laboratóriumon belüli és egy laboratóriumok közötti arányt.

Az analitikai módszerek elfogadhatósága validálási eljárásokon alapul, amelyek a precizitást, pontosságot és reprodukálhatóságot egységes kritériumrendszer szerint értékelik (Thompson, Ellison és Wood, 2002). A mérési eredmények szakmailag megalapozott értelmezése csak a mérési bizonytalanság becslésével együtt lehetséges (EURACHEM/CITAC, 2012).

A HorRat arány egy laboratórium saját mérési sorozatából származó tapasztalati szórás (RSD – relative standard deviation) és a Horwitz-egyenletből számítható elméleti, előre

jelezhető (PRSD – predicted relative standard deviation) szórás hányadosa. Ez az arányszám az alábbi kritériumok szerint alkalmas az analitikai méréssel vizsgált alapsokaság homogenitásának minősítésére is:

- 0,3 – 1,0: Teljesen elfogadható, ajánlott tartomány;
- 1,0 – 2,0: Elfogadható, de ellenőrzésre szoruló tartomány;
- 2,0 felett: Nem elfogadható, nagy az inhomogenitás; ha a HorRat értéke meghaladja a 2,0-t, az azt jelzi, hogy a mérés nem megbízható, aminek oka gyakran a vizsgált alapsokaság nagyfokú inhomogenitása;

A HorRat arány megbízhatósági mutatóként azért rendkívül értékes, mert többé-kevésbé független a vizsgált anyagtól, a mátrixtól, az alkalmazott mérési módszertől, sőt még a mérés időpontjától is. Ez lehetővé teszi a különböző laboratóriumok és technikák eredményeinek egységes elvek mentén történő összehasonlítását.

$\frac{RSD_{(R)}}{PRSD_{(R)}} = \text{HorRat}$ A laboratórium saját mérési sorozatából származó tapasztalati szórás és a Horwitz egyenletből számítható elméleti (előre jelezhető) tapasztalati szórás hányadosa	
Kétféle <u>HorRat</u> arányt lehet értelmezni:	
$\frac{RSD_{(R)}}{PRSD_{(R)}} = \text{HorRat}_{(R)}$ Laboratóriumok között	$\frac{RSD_{(r)}}{PRSD_{(r)}} = \text{HorRat}_{(r)}$ Laboratóriumon belül

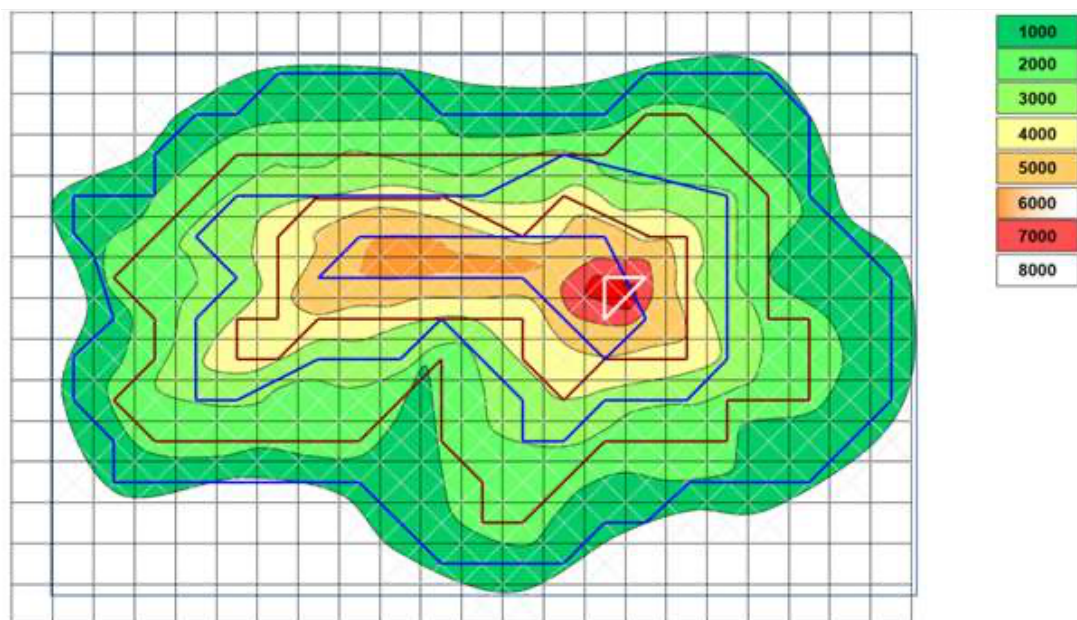
3. ábra. A kétféle Horwitz-arány (HorRat) számítása

Ilyen módon a HorRat arány az a kontrollmutató, amely segít a szakembereknek eldönteni, hogy egy mérési eredmény statisztikailag hitelesnek tekinthető-e, vagy a bizonytalansága már olyan mértékű, ami nem teszi lehetővé a felelősségteljes döntéshozatalt.

3.1. A statisztikailag nem elfogadható értékek okai (HorRat > 2,0)

- **Az alapsokaság inhomogenitása:** Ez az egyik legfőbb tényező, amelyet rendszer megmutat. Ha a HorRat-érték nagyobb 2-nél, gyanakodni kell rá, hogy a vizsgált alapsokaság nem homogén;
- **Szabálytalan térbeli eloszlás:** példaként képzeljük el egy szabálytalan alakú talajszennyezés izokoncentrációs vonalait, ahol a szennyezett terület alakja (téglalap, kör, ellipszis vagy teljesen szabálytalan) jelentősen befolyásolja a valószínűségi értékeket és a mérési bizonytalanságot (4. ábra). A tagolt alakzatoknál a valószínűségi értékek változékonysága a várható szint fölé növelheti a tapasztalati szórást;

- **Módszeres (szisztematikus) hibák:** bár a HorRat elsősorban a precizitást (reprodukálhatóságot) tükrözi, a mérési folyamatban jelen lévő módszeres hibák is torzíthatják az eredmények eloszlását, ami végső soron rontja az arányszámot;
- **Kalibrációs hibák:** a mérési bizonytalanságot negatívan befolyásolhatja a nem-lineáris kalibrációs görbe hibás lineáris illesztése, ami különösen az alacsony koncentrációtartományokban okozhat kiugró eltéréseket;
- **A koncentráció és a technikai korlátok ellentmondása:** a vizsgált komponens koncentrációjának csökkenésével (különösen 1 ppm alatt, ppb vagy ppt szinteken) a várható relatív szórás drasztikusan nő (ezt írja le a Horwitz-trombita). Ha a laboratórium technikai felkészültsége vagy a választott módszer nem áll összhangban a mintában lévő ultra-nyomnyi mennyiséggel, a tapasztalt szórás messze meghaladhatja az elméletileg jósolt értéket;



4. ábra. Egy szabálytalan alakú környezetszennyezési folt területén tetszőlegesen eloszló szennyezőanyag izokoncentrációs térképe; a koncentráció empirikus egységeiben a zöldtől a vörösig nő; a terület mérhető, átlagos szennyezettségének értéke nagymértékben függ a mintavételi pontok és a párhuzamos mérések számától

Összefoglalva: a 2,0 feletti HorRat érték a leggyakrabban arra figyelmezteti a szakembert, hogy a minta inhomogenitása vagy a mérési módszer elégtelensége miatt az eredmények bizonytalansága túl nagy a felelősségteljes döntéshozatalhoz.

3.2. A negatív mérési eredmények kezelésének szempontjai

A nulla közeli tartományban a mérési jelek statisztikai szórása természetes módon eredményezhet negatív koncentrációbecsléseket. A negatív mérési eredmények kezelését a laboratóriumban az alábbi módszertani szabályokhoz kell kötni, mivel az analitikai eredmények valójában a koncentrációk hibával terhelt becslései:

- **Belső rögzítés és nyilvántartás:** az analitikai adatokat a mérés során kapott

formában kell rögzíteni és minőségbiztosítási célból megőrizni (Royal Society of Chemistry Analytical Methods Committee). A jelentésekben az eredményeket a mérési bizonytalansággal együtt kell értelmezni (EURACHEM/CITAC, 2012).

- **Minőségbiztosítási folyamatok:** A laboratóriumban belüli minőségbiztosítási feladatokhoz – mint a módszer-validálás, a belső minőségellenőrzés (kontroll-diagramok) vagy a jártassági vizsgálatok – a negatív eredményeket eredeti formájukban kell felhasználni. A statisztikai adatfeldolgozást a módosítatlan adatsorokon kell elvégezni.
- **Jelentés az ügyfél felé:** Az ügyfélnek (vevőknek) küldött eredményközlés során az adatok szerkesztése (módosítása) megengedhető, de ennek módját

a laboratórium és az ügyfél közötti szerződésben előzetesen meg kell határozni. Az ilyen jellegű módosítások általában a negatív eredmények nullára állítására korlátozódnak.

- **Mérési bizonytalanság csatolása:** Minden, az ügyfél felé jelentett eredményt (különösen az alacsony koncentrációjúakat) a mérési bizonytalanságra vonatkozó nyilatkozattal kell ellátni.

Fontos megérteni, hogy a nulla koncentráció körüli méréseknél – módszeres, és/vagy proporcionális hiba hiányában a válaszjelek fele statisztikailag az átlag alatt, fele pedig felette lesz a véletlenszerű változások miatt. Az átlag alatti jelek a koncentráció-tengelyen ábrázolva természetes módon vezetnek negatív eredményekhez. Emellett a negatív értékeket módszeres hibák vagy a nem-lineáris kalibrációs görbe hibás lineáris illesztése is okozhatja. A laboratóriumi gyakorlatban a negatív eredményeket belsőleg meg kell tartani és a statisztikai hitelesség érdekében nyers-adatként rögzíteni kell, míg a külső jelentésekben – a bizonytalanság feltüntetése mellett – általában nullaként szerepelnek.

4. Mérési bizonytalanság és konfidencia

A mérési bizonytalanság (u – uncertainty) a mérési eredményhez rendelt paraméter, amely a valódi értékhez tartozó valószínűségi tartományt jellemzi. Számítása a metrológiai gyakorlatban a statisztikai szórás és a konfidenciaszint függvénye (**ISO, 1995**). A bizonytalanság csökkentése ismételt mérésekkel és validált analitikai módszerekkel valósítható meg (**EURACHEM/CITAC, 2012**).

A mérési bizonytalanság értelmezése alapos szakmai gyakorlatot és olykor intuíciót igényel, különösen a bizonyos, élelmiszer-,

környezet-, munkabiztonsági határértékek közelében. A bizonytalanság kiszámításához gyakran a Student-féle t -értékeket használják, amelyek a szabadsági fokok ($FG=n-1$) és az elfogadott hibaszázalék (α) függvényében változnak. A t -táblázat számos analitikával és kemometriával foglalkozó könyvben, elektronikus kiadványban megtalálható.

A különböző szabadsági fokokhoz és/vagy hiba-valószínűség-értékekhez tartozó t -értékek ábrázolása (különösen logaritmikus skálán és tengelyesen tükrözve) a Horwitz-trombitához hasonló alakzatot eredményez (5. ábra), ami megerősíti a mérési bizonytalanság $\pm$ előjelű, koncentrációfüggő természetét.

4.1. A mérési bizonytalanság csökkentése párhuzamos mérésekkel

A leggyakrabban használt számítási módszer a mérési bizonytalanság (u) kiszámításakor a tapasztalati szórást (s) meg kell szorozni egy úgynevezett t -értékkel (Student, 1908). Ez a szorzótényező a szabadsági foktól (FG) függ, ami a párhuzamos mérések száma mínusz egy ($FG=n-1$). Minél több párhuzamos mérést végzünk, annál nagyobb lesz a szabadsági fok, ami a Student-táblázat (2. táblázat) szerint kisebb t -értéket eredményez, ezen felül a tört nevezőjében is nagyobb osztó áll, így a mérési bizonytalanság kisebb lesz:

$$u = \pm s \cdot t / (n-1)^{-2}$$

A Student-táblázat adatai jól szemléltetik a fenti egyenletből következő drasztikus csökkenést 95%-os konfidencia szinten ($\alpha=0,05$):

- 2 mérésnél ($FG=1$) a szorzó: 12,706.
- 3 mérésnél ($FG=2$) a szorzó: 4,303.
- 6 mérésnél ($FG=5$) a szorzó már csak: 2,571.
- 11 mérésnél ($FG=10$) a szorzó: 2,228

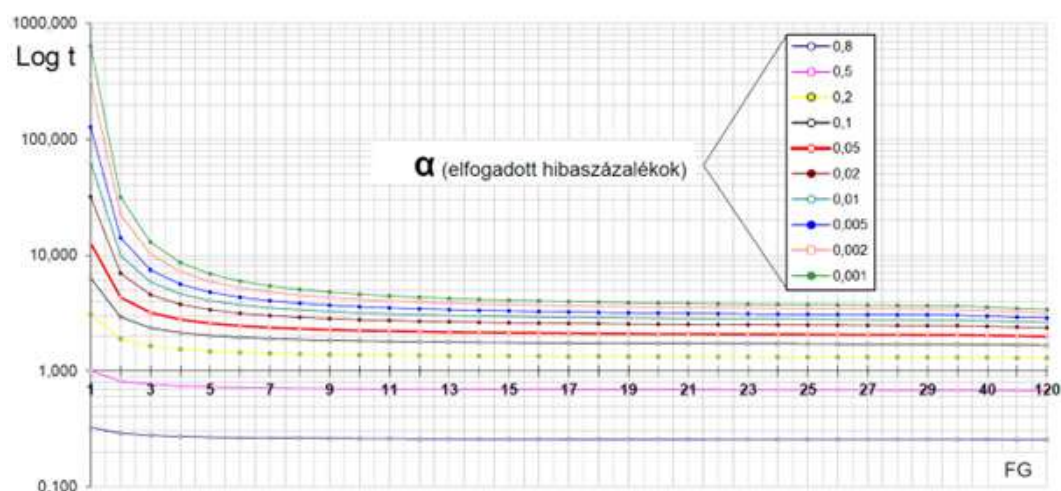
FG	0,8	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01	0,01	0,002	0,001
1	0,325	1,000	3,078	6,314	12,706	31,821	63,657	127,320	318,310	636,620
2	0,289	0,816	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,098	22,327	31,589
3	0,277	0,766	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,214	12,924
4	0,271	0,741	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,267	0,727	1,476	2,015	2,571	3,385	4,032	4,773	5,893	6,889
6	0,265	0,718	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,263	0,711	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,262	0,706	1,397	1,860	2,306	2,898	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,261	0,703	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,260	0,700	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,260	0,697	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,259	0,695	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,259	0,694	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,258	0,692	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,258	0,691	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,296	3,733	4,073
16	0,258	0,690	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,688	4,015
17	0,257	0,689	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,257	0,688	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,257	0,688	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,257	0,687	1,325	1,725	2,080	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,257	0,686	1,323	1,721	2,066	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,256	0,686	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792
23	0,256	0,685	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,767
24	0,256	0,685	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,256	0,684	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,256	0,684	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,256	0,684	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,690
28	0,256	0,683	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,256	0,683	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,659
30	0,256	0,683	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
40	0,255	0,681	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
60	0,254	0,679	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,232	3,460
120	0,254	0,677	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,160	3,373
160	0,253	0,674	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291

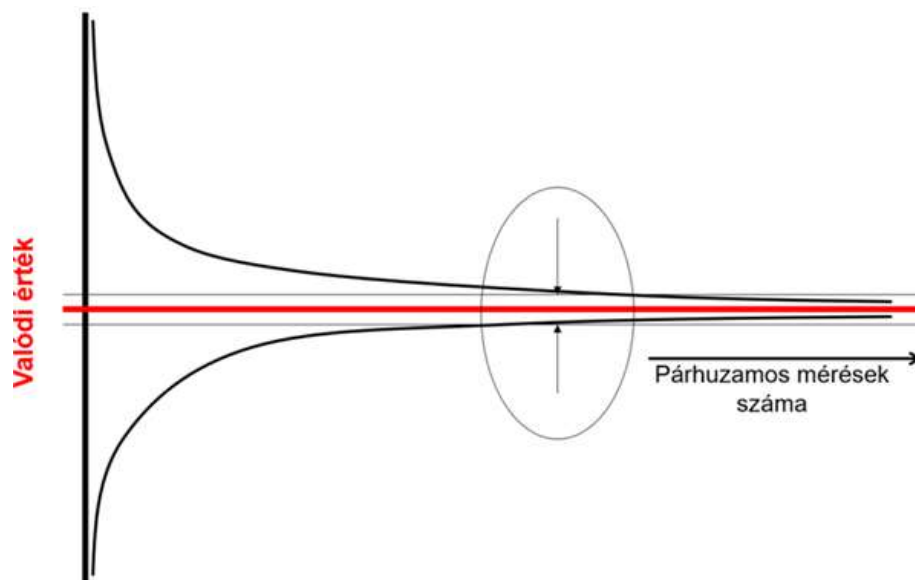
2. táblázat. Student-táblázat (t-értékek táblázata)

(FG: szabadsági fokok, a felső sorba, az α valószínűségek értékei láthatók) (Student, 1908)

Az 5. ábrán tízféle hibahatárhoz (α) tartozó t-értékek görbéje található a párhuzamos mérések ($n = FG-1$) függvényében. A görbeseregrol leolvasható, hogy 10-15

párhuzamosnál nagyobb számú ismétlés már nem eredményez számottevő csökkenést a mérésbizonytalanság értékében. Vagyis a párhuzamos mérések számának növelése

5. ábra. 10-féle valószínűséghez tartozó t-értékek (log skálán) a szabadsági fokok függvényében (FG = n-1, α : az elfogadott hibaszázalékokat jelenti)



6. ábra. A mérési bizonytalanság csökkenésének jellemzése a párhuzamos mérések számának növelésével

csökkenti a becslési bizonytalanságot, ugyanakkor a javulás mértéke nem lineáris, és gazdasági korlátokba ütközik.

A mérési bizonytalanság a mérések számának növelése általi csökkenésének grafikus illusztrációja az **6. ábrán** látható. Az ábra azt is szemlélteti, hogy a piros vonallal jelképezett „valódi érték” sohasem állapítható meg, ezért a valódi értéket a „várható érték” adatával szokás jellemezni.

4.2. A mérési bizonytalanság csökkentése megfelelő analitikai technológiával és ésszerű döntéshozatallal

A mérési bizonytalanság mértéke szorosan összefügg az alkalmazott módszer érzékenységevel és a vizsgált komponens koncentrációjával.

Az alacsonyabb koncentrációk (ppb, ppt tartomány) esetén magasabb felkészültségi igényű és bonyolultabb műszerek (pl. GC/

MS, ICP/MS, GC/TOFMS) használata szükséges a bizonytalanság elfogadható szinten tartásához.

A HorRat arány (tapasztalati és elméleti szórás hányadosa) segít minősíteni a választott módszer teljesítményét; a 0,3 és 1,0 közötti érték jelzi a kiváló, megbízható mérési eredményeket.

A bizonytalanság csökkentése nem csupán matematikai, hanem stratégiai kérdés is.

A felelős szakembereknek ismernie kell a „célzott pontosság” fogalmát, az „ésszerű döntéshozatalt”, vagyis annak mérlegelését, hogy az adott feladathoz (pl. egy határérték-átlépés megítéléséhez) mekkora konfidencia-tartományra és alsó méréshatár (LOQ) van valóójában szükség.

Fontos gyakorlati szempont a bizonytalanság csökkentésének gazdasági korlátja is.

Bár a bizonytalanság elméletileg tovább mérsékelhető lenne, a ráfordított költség és idő

exponenciálisan növekszik a meghatározandó analit koncentrációjának csökkenésével.

Ne feledjük azonban, hogy létezik egy alapvető fizikai korlát, amelyen túl a mérés pontossága technikai eszközökkel már nem fokozható.

5. A „zéró” érték mérése és a kimutatási határ (LOD) problémája

Az analitikai kémia egyik legnagyobb kihívása a kimutatási határ (LOD – limit of detection) és a meghatározási határ (LOQ – limit of quantification) alatti eredmények kezelése.

A „nulla mérés” során számos nehézség merülhet fel, például gyakran kell olyan mintákat mérni, ahol a valódi érték nulla, a véletlenszerű hatások miatt a mérési jelek fele várhatóan az átlag alatt, fele felette lesz. Az átlag alatti jelek a koncentráció-tengelyen ábrázolva negatív eredményekhez vezetnek. Negatív eredményeket módszeres hibák vagy a nem-lineáris kalibrációs görbe hibás, lineáris illesztése is okozhat.

Az Angol Királyi Vegyész Társaság Analitikai Módszerek Bizottsága (**Analytical Methods Committee, 2001**) ajánlása szerint az elemzőnek az eredményeket pontosan úgy kell rögzítenie, ahogy azok keletkeznek – beleértve a negatív értékeket is –, és ezeket a minőségbiztosítási folyamatokban (pl. kontroll-kártyákban) változatlanul kell felhasználni. A vevők felé történő jelentésnél azonban a negatív eredményeket általában nullára ke-rekítik, de az eredmény mellé mindig csatolni kell a mérési bizonytalanság mértékét.

5.1. A különbség a kimutatási és a meghatározási határ között

A kimutatási határ (LOD – Limit of Detection) és a meghatározási határ (LOQ – Limit

of Quantification) közötti különbség lényegében az analitikai mérés során nyert információ mélységében és megbízhatóságában rejlik. Gyakorlati értelmezésük széles körben elfogadott analitikai elveken alapul (**Armbruster és Pry, 2008**).

A kimutatási határ (LOD) az a szint, amelynél az analitikai mérés során a mérendő anyag jelenléte már nagy valószínűséggel megállapítható, de a pontos mennyisége még nem határozható meg megbízhatóan (Currie, 1999). A kimutatási határ alatt lévő eredményekről gyakran azt feltételezik, hogy nem szolgáltatnak információt, és mérések a technológia fejlődésével sem válik egyszerűbbé a „nulla mérésének” elvi korlátai miatt.

A meghatározási határ (LOQ) az a legkisebb koncentráció, amelynél az adott mátrixban vizsgálni kívánt anyag mennyisége már számszerűsíthető egy előre meghatározott pontossággal és bizonytalansággal. A meghatározási határ feletti értékek már konkrét, hibával terhelt becsléssel előállított számszerű eredményként kezelhetők (Armbruster és Pry, 2008).

A meghatározási határ megválasztása egyfajta üzleti szolgáltatási kategória is. Az ügyfél dönthet úgy, hogy a költségeket és a szakmai igényeket mérlegelve ppm (milliomod), ppb (milliárdod) vagy akár ppt (billiárdod) szintű meghatározási határt igényel a vizsgálat során. Ennek természetesen költség-vonzataival is számolni kell, hiszen a technikai lehetőségeken belül igényelt kisebb mérőszámú LOQ esetén természetesen érzékenyebb analitikai technikát kell alkalmazni, és/vagy nagyobb számú párhuzamos mérést kell elvégezni.

Laboratóriumok közötti mérések során előfordulhat, hogy az egyik laboratórium alsó méréshatára alacsonyabb, mint a másiké.

Ebben az esetben a jobb képességű laboratórium még pontosan meg tud határozni egy olyan koncentrációt, amelyet a másik laboratórium már egyáltalán nem tud kimutatni. Tehát míg a kimutatási határ azt mondja meg, hogy az adott mátrixban vizsgált molekula „ott van-e”, a meghatározási határ azt adja meg, hogy statisztikailag elfogadható bizonyossággal „mennyi van belőle”.

6. Gazdasági és döntéshozatali szempontok

A koncentráció csökkenésével a vizsgálati költségek és a szakmai felkészültségi igény exponenciálisan nő:

- 1–100% (makro szint): Titrimetria, gravimetria – alacsony költség.
- 1 ppb – 1 ppm (mikro szint): GC/MS, HPLC/MS/MS, ICP/MS – magas költség.
- 1 ppb alatt (ultra-nyom elemzés): GC/TOFMS, nagyfelbontású MS – igen magas költség és speciális tudás.

A mérési bizonytalanság a párhuzamos mérések számának növelésével bizonyos határig csökkenthető, de a „természetet nem lehet meglopni”: amit megnyerünk a réven (pontosság), elveszítjük a vámon (költség, idő).

Következtetések

A nulla közeli mérési eredmények értelmezése nem automatizálható feladat. A mérési bizonytalanság, a módszer teljesítménye és a döntési szempontok együttes figyelembevétele szükséges a felelős szakmai következtetésekhez. A mérési pontosság növelése fizikai és gazdasági korlátokkal egyaránt határolt, ezért az analitikai döntéshozatal mindig valószínűségi alapú.

Az LOQ és a mérési bizonytalanság ésszerű határokon belül akár üzleti szolgáltatási kategória is lehetne, ahol nem a szolgáltató laboratórium, hanem az ügyfél (független vevő, hatósági ellenőrző szervezet, a mérésre vonatkozó jogszabály stb.) határozná meg, milyen szinten (ppm, ppb, ppt) és mekkora bizonytalansággal kéri a mérést, természetesen ésszerű határok között.

Így a szakembernek kell eldönteniük, hogy az adott feladathoz (például egy határérték-átlépés megítéléséhez) mekkora konfidencia-tartományra és ehhez mérten hány párhuzamos mérésre van szükség.

A különböző határértékekhez közeli eredmények értelmezése sem automatizálható. Megalapozott szakmai tudás és felelősségteljes döntéshozatal szükséges annak eldöntéséhez, hogy egy csekély határérték-átlépés milyen valós élelmiszerbiztonsági, ökológiai, humán-egészségügyi, vagy környezeti kockázattal jár.

Heisenberg határozatlansági relációja és a könyvében vázolt fizikai és a fizikán túli, meta ta physika törvényszerűségek (**Heisenberg, 1975**), valamint Rudolf Steiner (**Steiner, 1926**) állítása, miszerint az anyagi világ alapvető törvényeit inkonzumerábilis, azaz egymással össze nem mérhető, a mai matematikai terminológiát használva irracionális számokkal írhatók le, a fizikai jelenségeket vizsgáló ember számára az anyagi világ megismerhetőségének korlátosságára utal.

Ezek alapján hangsúlyozni kell, hogy az intuitív és metafizikai gondolkodás nélkül a mérnöki tudomány is „félkarú óriás” marad.