

Földiné Dr. Polyák Klára

# Minősegbiztosítás, minőség-ellenőrzés, a kémiai laboratóriumban

3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub						
		61 Ce	62 Pr	63 Nd	64 Pm	65 Sm	66 Eu	67 Gd	68 Tb	69 Dy	70 Ho						
		71 Er	72 Tm	73 Yb	74 Lu	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es						



A követelménymodul megnevezése:

## Vegyipari minősegbiztosítási technikus feladatok

A követelménymodul száma: 2068-06 A tartalomlelem azonosító száma és célcsoportja: SzT-002-50



# MINŐSÉGBIZTOSÍTÁS, MINŐSÉGELLENŐRZÉS A KÉMIAI LABORATÓRIUMBAN

## ESETFELVETÉS – MUNKAHELYZET

### MEGBÍZÓI IGÉNYEK ÉS AZ ANALÍZIS CÉLJA

*"A jelenkori analitikai kémia interdiszciplináris tudomány, amely kölcsönhatásban van valamennyi természettudománnyal, az orvostudománnyal, a törvényszéki orvostannal, egészségtudománnyal, valamennyi technikai és mérnöki tudománnyal, támogatást nyújt mindezeknek, valamint kulturális értékeinknek."*

A kémiai információszerzés alapja az analitikai kémiai meghatározások eredményein nyugszik. Megbízható kémiai analízis nélkül nem beszélhetünk korszerű természettudományos kutatásról, környezeti állapotfelmérésről, vagy hatékony környezetvédelemről. A XX. század végére ellentmondásos helyzet alakult ki az analitikai kémia szerepéről, működési területéről, és társadalmi megítélésével kapcsolatban. Mind minőségét, mind pedig mennyiségét tekintve, soha nem látott mértékben megnőtt a társadalom igénye az analitikai mérések iránt. A szorosabb értelemben vett vegyiparon kívül, szinte valamennyi iparág minőségbiztosítási és a hatóságok minőségellenőrzési programjai igen nagyszámú analitikai vizsgálatot igényelnek, amihez kapcsolódik még a mezőgazdaság, egészségügy és a környezetvédelem. Az analitikai mérések jelentősége tehát megnőtt.

## SZAKMAI INFORMÁCIÓTARTALOM

### 1. AZ ANALITIKAI KÉMIAI MÉRÉSEK JELENTŐSÉGE

*Az analitikai kémia az a tudomány, amely módszereket, műszereket, és stratégiákat dolgoz ki és alkalmaz, hogy információkhoz jussunk az anyag összetételéről és természetéről térben és időben.*

A kémiai összetétel becsléséhez leggyakrabban az alábbi kérdéseket kell megválaszolni:

---

<sup>1</sup> Görög Sándor: Gondolatok az analitikai kémia helyzetéről a nagyvilágban, Európában és hazánkban, <http://kfki.hu/chemonet/osztaly/magykl.html> (2010-07-01)

- Milyen elemeket, vegyületeket, molekulákat, stb. tartalmaz a minta: **minőségi analízis**
- Mennyi az alkotók relatív koncentrációja, **menyiségi analízis**
- Milyen az alkotók térbeli elhelyezkedése, a felületen és a minta teljes tömegében lévő **alkotó elemek aránya**
- Hogyan változik a minta összetétele az időben és a térben: **megfigyelési rendszerek**
- Milyen a mintát alkotó elemek fizikai és/vagy kémiai formája, **módosulat meghatározás**

A megbízható analitikai mérések elvégzésének alapelvei, melyek szerint a megbízó teljes körű kiszolgálása lehetséges:

- *1. Az analitikai méréseknek meg kell felelni az előzetes követelményeknek. A rutinelemzéseknél rendszerint nem okoz gondot a kérdés megfogalmazása, melynek megoldására az analitikai mérés irányul. A kutatás-fejlesztés során azonban a probléma meghatározása a projekt megfogalmazásának részét képezi. A megbízónak lehetnek elképzelései arról, hogyan járulhat hozzá az analitikai vizsgálat a projekt megoldásához, de a megfelelő munkaprogram tervezését jobbra az analitikusra bízva. A mérési programnak azt is rögzítenie kell, hogyan történik meg az eredmények megadása, és fel kell hívni a figyelmet arra, hogy az eredmények csak megfelelő összefüggésben értelmezhetők*
- *2. Az analitikai mérések csak olyan módszerekkel és eszközökkel végezhetők, melyeknek az adott célra való alkalmasságát előzetesen meggyőződünk. Bármilyen analitikai mérést végzünk, a megbízható, jól karbantartott, ellenőrzött (kalibrált), és hitelesített eszközök használata alapvető fontosságú*
- *3. Az analitikusnak megfelelő képesítéssel és tudással kell rendelkeznie a feladat elvégzéséhez. Megtörténhet, hogy az analitikus nem rendelkezik előzetes tapasztalatokkal a feladat megoldásához, de mindenképpen tisztában kell lennie az elemzésre vonatkozó alapelvekkel*
- *4. A laboratórium szakmai teljesítményét időközönként független szakértőknek ellenőriznie kell. A laboratórium belső minőségellenőrzése a ott végzett mérések megbízhatóságát jelzi. A független értékelés és a szakértői vizsgálatokban való részvétel révén vagy referencia anyagok mérése arról tájékoztat, hogy a laboratórium teljesítménye hogyan viszonyul más laboratóriumokhoz*
- *5. Adott helyen elvégzett analitikai vizsgálatoknak összhangban kell lennie a más laboratóriumban végzett mérésekkel. A referencia anyagok használata és a mérési bizonytalanság meghatározása a más laboratóriumokban elvégzett hasonló mérésekkel való összehasonlíthatóságot célozza*
- *6. Az analitikai méréseket végző laboratóriumoknak pontosan meghatározott minőségellenőrzési és minőségbiztosítási eljárásokkal kell rendelkezniük. A mérések minőségbiztosítását célzó intézkedéseknek illeszkedniük kell a laboratórium minőségügyi rendszerébe az áttekinthető és következetes munka érdekében*

Az analízis a mintavételtől az eredmény megadásáig tart. Az analitikai mérések minőségbiztosítása (Quality Assurance, QA) mindazon tervezett és rendszeres tevékenységek összessége, amelyek azt hivatottak biztosítani, hogy az analízis megfeleljen az adott minőségi követelményeknek, pl. kalibrálás, műszerek karbantartása, ellenőrzés, felülvizsgálat.

A minőség-ellenőrzés (Quality Control, QC) azoknak a működési eljárásoknak és tevékenységeknek az összessége, amelyeket a minőségi követelmények teljesítése céljából alkalmazunk, pl. ellenőrzőkártyák, vak meghatározások, standard hozzáadásával készített minták, ismételt meghatározások, vakminták.

Az analízis folyamatában a mintavétel a legelső és a legtöbb hibával terhelt lépés. A mintavételt gyakorlott személynek kell végeznie, aki megérti a feladatot, és megfelelő kémiai ismeretekkel rendelkezik.

## 2. AZ ANALITIKAI KÉMIÁBAN HASZNÁLTATOS ALAPFOGALMAK<sup>2</sup>

Egy módszer **érvényesítése (validálása)** az a tevékenység, amely rendszerezett vizsgálatok segítségével bizonyítja, hogy a módszer teljesítményjellemzői kielégítik az analitikai módszerrel szemben támasztott követelményeket.

**A mérési módszerek teljesítményjellemzői:**

- Selektivitás és specifitás (Selectivity & specificity)
- Tartomány (Range)
- Linearitás (Linearity)
- Érzékenység (Sensitivity)
- Kimutatási határ (Limit of Detection)
- Meghatározási határ (Limit of Quantitation)
- Zavartűrés (Ruggedness)
- Helyesség (Accuracy)
- Precizitás (Precision)

---

<sup>2</sup> Horwitz, W.: Nomenclature for Sampling in Analytical Chemistry, (Recommendations 1990), (A mintavétel nevezéktana az analitikai kémiában, Ajánlások) IUPAC, Pure Appl. Chem. (1990) 62 (6) 1193–1208

Egy módszer **szelektivitása** arra vonatkozik, hogy a módszer milyen mértékben képes adott alkotó meghatározására egyéb zavaró alkotók jelenlétében. Azt a módszert, amely a meghatározandó alkotó vagy alkotók egy csoportjára tökéletesen szelektív, specifikusnak nevezzük. A szelektivitás mértékének megállapítása céljából az elemzéseket különböző mintákkal, a tiszta standard oldatoktól a komplex mátrixokig, el kell végezni. Minden esetben meg kell határozni a kérdéses alkotó(k) meghatározásának elérhető mértékét, és meg kell állapítani a feltételezett zavaró hatásokat (A módszer alkalmazhatóságára vonatkozó bármilyen korlátozást a módszer dokumentációjában rögzíteni kell).

A mennyiségi elemzés céljára a módszer **méréstartományát**, az alkotót különböző koncentrációban tartalmazó minták elemzésével, a válaszjel meghatározásával kell megállapítani, kijelölve azt a munkatartományt, amelyre az adott feladatnál kielégítő helyesség és precizitás érhető el. Az analitikai mérőgörbét az alkotót különböző koncentrációban tartalmazó minta elemzési eredményeiből regresszióval számíthatjuk ki, általában a legkisebb négyzetek módszerének alkalmazásával. A komponens válaszjele és a koncentráció között nem kell feltétlenül lineáris összefüggésnek lennie, hogy a módszer hatékonyan alkalmazható legyen. A jó linearitású módszerek esetén 5 különböző pont (plusz a vak) általában elegendő az analitikai mérőgörbe elkészítéséhez. Nem-lineáris összefüggés esetén több standard alkalmazására van szükség. Amennyiben a linearitás nem teljesül egy adott eljárás során, a számítás megfelelő algoritmusát meg kell határozni.

Az analitikai mérőgörbe **linearitásán** azt értjük, hogy a mérőgörbe adott tartományában, az ún. lineáris tartományban, adott megbízhatósággal egyenesnek tekinthető. A linearitást a méréstartományt lefedő koncentrációjú minták elemzésével határozzuk meg. Az eredményekből a legkisebb négyzetek módszerével számítjuk ki a regressziós egyenest az alkotó koncentrációja függvényében. Előnyös, ha a módszer az alkalmazni kívánt munkatartományban lineáris, de ez nem feltétlenül követelmény.

Az **érzékenység** az analitikai mérőgörbe meredeksége, azaz a mért analitikai válaszjelnek a koncentráció vagy az anyagmennyiség szerinti deriváltja (egységnyi koncentrációváltozásra jutó válaszjel változás).

Egy alkotó **kimutatási határa** az a koncentráció, vagy anyagmennyiség, amelyhez tartozó válaszjel értéke megegyezik a vak minta közepes válaszjelének és a vak minta válaszjel háromszoros tapasztalati szórásának összegével. A minőségi elemzésben elterjedt, hogy több különböző koncentrációjú minta elemzésével határozzák meg a kimutathatóság pontos határát.

A **meghatározási határ** (a mennyiségi mérés alsó határa) az a legkisebb koncentráció, vagy anyagmennyiség, amely még elfogadható helyességgel és precizitással határozható meg. A meghatározási határ megfelelő standard minta segítségével állapítható meg. Általában ez az analitikai mérőgörbe legalsó értékelhető pontja. Extrapolációval történő meghatározás nem fogadható el. A meghatározási határ megadásakor fel kell tüntetni az ehhez elfogadott helyességi és precizitási követelményt is.

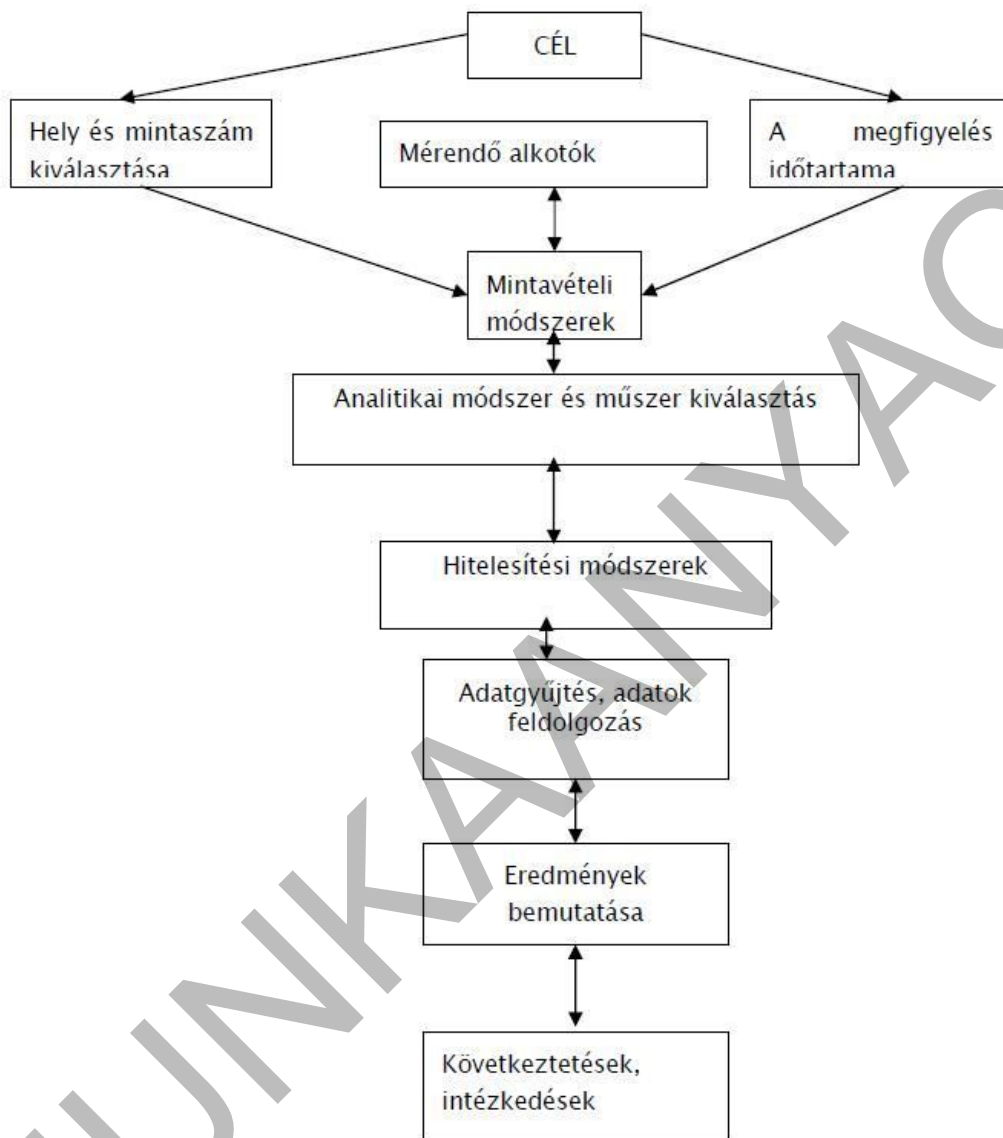
**Zavartűrés** (Eszköz- és környezetállóság). Ha különböző laboratóriumok ugyanazt a módszert alkalmazzák, akkor elkerülhetetlenül jelentkeznek olyan apró eltérések, amelyeknek esetleg számottevő hatásuk lehet a módszer teljesítményére. A módszer zavartűrését úgy vizsgáljuk, hogy szándékosan változtatjuk a módszer paramétereit és vizsgáljuk azok következményeit. Számtalan tényezőt kellene vizsgálni, de mivel többségüknek a hatása elhanyagolhatóan kicsi, több tényező együttes vizsgálatára is lehetőség van. A zavartűrés általában először a módszerfejlesztő laboratórium vizsgálja meg, mielőtt más laboratóriumok közreműködésére sor kerülne.

A **módszer helyessége** a méréstartomány torzítatlanságának (valódiságának) a mértéke. Egy módszer annál helyesebb, minél kisebb a várható érték és a valódi érték különbsége. Meghatározása megfelelő és megbízható referenciaanyag elemzésével történhet. Ha megfelelő referenciaanyag nem áll rendelkezésre, a helyesség becslése úgy is elvégezhető, hogy a mintához kémiai standard anyag ismert mennyiségét adjuk és meghatározzuk az addíció előtti és utáni analitikai válaszjel értékeit. Az addíció érvénye korlátozott, a helyesség meghatározására csak a hozzáadást követő koncentrációszakaszra alkalmas. A helyességet egy (standard) elfogadott módszer vagy több eljárás eredményeivel történő összehasonlítás és/vagy laboratóriumok közötti körvizsgálat segítségével is meghatározhatjuk.

A **módszer precizitása** (szorossága) a kölcsönösen független megismételt vizsgálatok eredményei közötti egyezés mértéke, rendszerint a tapasztalati szórással kifejezve. Értéke általában függ a komponens koncentrációjától, ezért ezt a koncentrációfüggést meg kell határozni, és dokumentálni kell. A precizitás különböző módon adható meg, attól függően, hogy meghatározása milyen körülmények között történt. Az ismételhetség a precizitás azon fajtája, amely ismételhető körülmények között elvégzett kísérletekre vonatkozik, vagyis: azonos módszer, azonos anyag, azonos műszer, azonos kezelő, azonos laboratórium. A reprodukálhatóság a precizitás azon fajtája, amely reprodukálható körülmények között elvégzett kísérletekre vonatkozik, vagyis: azonos módszer, különböző műszer, különböző kezelő, különböző laboratórium.

### 3. A VIZSGÁLATI PROGRAM MEGTERVEZÉSE

A vizsgálati program a cél megfogalmazásától az eredmények kiértékeléséig, a következtetések levonásáig tart. Az analízis folyamata ezen belül a mintavételtől az eredmény megadásáig terjed.



1. ábra. Az analitikai kémiai vizsgálatok megtervezése

## 4. MINTAVÉTEL<sup>3</sup>

### 4.1. A mintavétellel kapcsolatos alapfogalmak

A mintavétel módja alapvetően az elemzés céljának függvénye. A következőkben néhány mintavétellel kapcsolatos fogalmat foglalunk össze.

A **minta** a vizsgálandó anyag egy része a vizsgálat céljának megfelelően kiválasztva az anyag egy nagyobb tömegének vagy annak környezetben előforduló koncentrációjának jellemzésére (2. ábra).



2. ábra. Illegálisan lerakott szemét

A **mintavétel** azon műveletek összessége, amelyek segítségével a mintát a vizsgálandó anyagtól elkülönítjük.

A **mintakezelés** mindazon műveletek összessége, amelyeken a minták a mintavétel során keresztülmennek, a mintázandó anyag kiválasztásától a minták és/vagy mintarészletek megsemmisítéséig.

A **rész minta** (alminta): kiválasztás vagy osztás útján nyert mintarészlet, vagy a minta egy részleteként választott egység, vagy egy többlépcsős mintavétel utolsó egysége.

A **minta-előkészítés** a mintából vagy almintából a vizsgálati mintarészlet kiválasztása utáni eljárásokat jelenti, többek között: laboratóriumi mintafeldolgozást, szilárd halmazállapotú anyagoknál pl. keverést, tömegcsökkentést, összegyűjtést és negyedelést, átfogatást, őrlést és darálást (Nem azonos a minta elemzés előtti előkészítésével).

A **vizsgálati mintarészlet** az analízis céljára ténylegesen bémért anyag.

Az **ellenminta** a vizsgálati mintarészletből elkülönített, megfelelően és azonosíthatóan tárolt, ellenőrzésre bármikor felhasználható mintarészlet.

---

<sup>3</sup> A mintavétel nemzetközi szabványai: ISO 707:1985; ISO 2859-Part 1:1989; ISO 2859-Part 2:1989; ISO 3951:1989; ISO 7002:1986; ISO 8213:1986; ISO 6206:1979.



A **mintavételi utasítás** a mintavétel és a vizsgálat céljának megfelelő, a mintavétel során kötelezően betartandó szakmai tevékenységek leírása.

A **mintavétellel foglalkozó laboratórium** olyan laboratórium, amely rendelkezik azokkal a személyi, szakmai és technikai (tárgyi) feltételekkel, amelyek alapján a laboratórium alkalmas adott szakterületen szabványos vagy egyedi módszerekkel történő mintavételi feladat elvégzésére.

#### 4.2. A mintavételi terv

Valamennyi mintavételi tevékenység során mintavételi tervet kell készíteni. A mintavételi tervnek legalább az alábbiakat kell tartalmaznia:

- A vizsgálat és a mintavétel célja
- A mintavételi stratégia leírása (információ a mintavételről és a vizsgálati programról)
- Megfelelő háttér információ a mintavételi helyről, környezetről, előzményekről
- A mintákból meghatározandó alkotók
- A mintavételi hely(ek), típusok, a mintavétel gyakorisága, mintavételi térkép készítése
- Egyéb információk (pl. pH, hőmérséklet, időjárási körülmények, mélység, stb.)
- A mintavételi módszer részletes leírása
- A minták jelölése, dokumentálása, címkézése
- A minták előkezelése (pl. szűrés, savanyítás, oxidációt gátló adalékok hozzáadása, stb.)
- A minták csomagolása és tárolása, a mintatároló edények anyaga
- Annak biztosítása, hogy a minta ne szennyeződjön (pl. ne történjék adszorpció vagy reakció a mintagyűjtő berendezéssel, a mintatovábbító vonallal, stb.)
- A mintavétel személyi feltételei
- A mintavételi berendezés(ek), azok kalibrálása és dokumentálása
- Az esetenkénti helyszíni vizsgálatok, mérések adatai (pl. helyszíni vízvizsgálatok)

#### 1. 4.3. A mintavételi jegyzőkönyv

A mintavételt végző személy a mintavétellel kapcsolatos minden szakmai információt a mintavételi jegyzőkönyvben rögzít. A mintavételi jegyzőkönyvnek a következőket kell tartalmaznia:

- A mintát vevő személy laboratóriumának neve, címe
- A vizsgálatot végző és/vagy megbízó neve és címe
- A mintavételi jegyzőkönyv egyedi azonosítója és a jegyzőkönyv oldalainak azonosítása
- A mintavétel ideje
- A mintavétel helye (a mintázott objektum megnevezése, ha indokolt helyszínrajz, térkép vagy fényképmelléklettel is, 2–4. ábra)
- A mintavétel módjának, folyamatának leírása, hivatkozással a mintavételi tervre
- A mintavétellel kapcsolatos minden olyan információ megadása, amely hatással lehet a vizsgálat eredményére (nyomás, hőmérséklet, esetleg meteorológiai viszonyok stb.)

- A minta tulajdonságainak megadása
- A mintavételi berendezés megadása
- Az alkalmazott kísérő standardok megnevezése és mennyisége



3. ábra. Vízmintavétel helyszíni mérésekkel



4. ábra. Regionális hulladéklerakó hely

- Az elsődleges minták, a párhuzamos minták és az ellenminták számának, elhelyezésének a megadása
- Az esetenkénti helyszíni vizsgálatok, mérések adatai
- A mintavételi jegyzőkönyv kiadásának időpontja
- A mintavételi jegyzőkönyv aláírására jogosult(ak) megnevezése és aláírása(i)

#### 4.4. A mintavétel stratégiájának tervezésénél, bevezetésénél vagy végrehajtásánál betartandó fontos szabályok

1). A mintavételt szükségessé tevő analitikai problémát folyamatában meg kell érteni és a mintavételi eljárást ennek megfelelően kell megtervezni. A követendő mintavételi stratégia a probléma természetétől függ, például:

- a) Az alkotók mintán belüli átlagos koncentrációjának meghatározására van szükség
- b) Az alkotók mintán belüli koncentrációprofiljának meghatározására van szükség
- c) A mintában egy adott szennyező előfordulása valószínűsíthető

Ezen kívül más, nem analitikai tényezők figyelembevételére is szükség lehet, például a vizsgálandó terület természetére vonatkozóan.

2). A környezetből vett minták esetében téves azt feltételezni, hogy a minta homogén, még ha annak tűnik is. Ha a minta szemmel láthatóan két vagy több fizikai fázisból áll, az alkotó megoszlása mindegyik fázisban különböző lehet. Akkor járunk el megfelelően, ha a fázisokat egymástól elkülönítjük, és különálló mintáknak tekintjük. Hasonlóképpen lehetséges a fázisok egyesítése és homogenizálása, ekkor egy mintát kapunk. Szilárd anyagok esetében az alkotó koncentrációja számottevően változhat, ha az anyag szemcseméret-eloszlása jelentős mértékben változik és az anyag egy idő után, kiülepedhet. Mintavétel előtt ezért célszerű az anyag összekeverése a reprezentatív szemcseméret-eloszlás biztosítása céljából. Például a referencia anyagként használt pernye mintákat tartalmazó üvegben teflon golyót helyeznek el, és a rész minta vétele előtt az edényt a részletesen megadott módon 2 percig erősen rázni kell. Hasonlóképpen, az alkotó koncentrációja számottevően változhat a nagyobb tömegű szilárd anyag különböző részein attól függően, hogy az milyen hatásoknak van kitéve.

3). A vizsgálni kívánt alkotó tulajdonságait számításba kell venni. Illékonyság, fényérzékenység, hőinstabilitás és kémiai reakciókészség mind fontos szempontok, amelyeket a mintavételi stratégia kialakításánál és az eszközök kiválasztásánál, a csomagolás és a tárolás körülményeinek megválasztásánál tekintetbe kell vennünk. A minta- vagy rész minta-vételre, mintakezelésre, minta-előkészítésre vagy extrakcióra használt eszközöket úgy kell megválasztani, hogy elkerüljük a minta természetének olyan nemkívánatos megváltozását, amely az elemzésre hatással lehet. A mintavételnél elkövetett tömeg- vagy térfogatmérési hiba jelentőségét tekintetbe kell vennünk és a használati eszközöket ellenőrizni/hitelesíteni kell. Néhány esetben a mintához stabilizálás céljából vegyszereket kell adni, például savakat vagy oxidáció gátló adalékokat. Ez különösen fontos a nyomnyi koncentrációban lévő alkotók meghatározása esetében, ahol az alkotók adszorpciója a tárolásra szolgáló edény falán jelentős lehet. Természetesen ekkor a mintában eredetileg bent lévő egyedi módosulatokat nem határozhatjuk meg.

4). A minta csomagolását és a minta kezelésére használt eszközöket úgy kell megválasztani, hogy a mintával érintkező felületek gyakorlatilag inerteek legyenek. Különösen ügyelnünk kell arra, hogy a mintatartóból vagy dugójából fémek vagy lágyítószerke kerülhetnek a mintába, és azt elszennyezhetik. A csomagolásnak azt is biztosítania kell, hogy a minta kezelése során kémiai vagy mikrobiológiai veszélyt nem okozzon. A mintát tartó edény lezárását úgy kell elvégezni, hogy a mintatartóból minta ne távozhasson, illetve oda szennyeződés ne kerülhessen be.

5). A minták címkézésének egyértelműnek kell lennie, hogy azonosítsa a mintákat a mintavételi körülményekkel. A minta címkézése különösen fontos a további analitikai feldolgozás során, ahol a minta további osztására, részminták létrehozására vagy módosítására kerülhet sor. Ilyenkor az újabb információ feltüntetése is célszerű, mint például a fő mintára és annak extrakciós almintáira vagy részminták osztására való utalás. A mintákat oly módon kell tárolni, hogy az állapotuk változatlan maradjon.

6). Bármilyen legyen is a mintavétel stratégiája, döntő fontosságú, hogy a mintavételt végző személy egyértelmű feljegyzéseket készítsen az alkalmazott eljárásokról azért, hogy a mintavétel folyamata az eredetivel pontosan egyező módon megismételhető legyen. A rutinszerűen használt mintavételi eljárásokat teljes mértékben dokumentálni kell. Amennyiben az eredeti anyagból több mint egy minta vételére kerül sor, hasznos lehet a dokumentáció részeként egy diagramot mellékelni, amely a mintavétel térképét tünteti fel. Ez egyrészt megkönnyíti a mintavétel újbóli elvégzését egy későbbi időpontban, másrészt segítséget nyújthat a vizsgálat eredményeiből következtetések levonásához. Jellemző alkalmazás a nagy területen történő talajmintavétel a kémények emisszójának vizsgálata céljából.

Ahol a laboratórium nem felelős a mintavételért, célszerű a jelentésben rögzíteni, hogy a mintákat a beérkezett formában elemezték. Ha a mintavételt a laboratórium végezte vagy irányította, célszerű a jelentésben az alkalmazott eljárást ismertetni és az eredményekre ebből adódó esetleges korlátokat is feltüntetni.

#### 4.5. Mintavételi szempontok a mintavétel bizonytalanságának becslésére

A mintavételi program céljai és elvárásai arra irányulnak, hogy a terv reális, költség és haszon figyelembevételével készül. Az analízis eredményének bizonytalansága egyszerűen kifejezhető:

$$s^2_t = s^2_{\text{mintavétel}} + s^2_{\text{mérés}}$$

ahol  $s$  a becsült tapasztalati szórás,  $t$  az analízis összes hibája (total hiba). Rendszerint  $s^2_{\text{mérés}} \ll s^2_{\text{mintavétel}}$ .

$s^2_{\text{mintavétel}}$  rendszeres és véletlen tényezők, pl. respirábilis frakció gyűjtése esetén a berendezés kalibrálása a kívánt szemcseméretű frakció összegyűjtése miatt, az alkotó adszorpciója a mintagyűjtő berendezés falán, vagy a mintatovábbító vonalon, az alkotó reakciója más alkotókkal vagy a mintagyűjtő/tároló anyagával, hőinstabilitás, levegővel való érintkezés (a víz oxigén tartalmának meghatározás esetén).

A minta-előkészítés véletlen hibája a mérési körülményektől függően vagy a mintavétel bizonytalanságához, vagy a mérési bizonytalansághoz adható. Ha környezeti mintákat elemzünk és számos hosszadalmas, több lépéses minta-előkészítést kell végrehajtani, a műveletek bizonytalansága a mintavétel hibájához adódik. Ha bizonylatolt referencia anyagot, vagy standard mintát elemzünk, ahol nincs szükség mintavételre, a minta-előkészítés bizonytalansága a mérés hibájához adódik.

A mintavétel és minta-előkészítés rendszeres bizonytalansága az egyes lépések bizonytalanságából adódik össze:

$$\Delta_{\text{total}} = \Delta_1 + \Delta_2 + \dots + \Delta_n$$

A véletlen bizonytalanság a hibaterjedés szabályai szerint becsülhető:

$$S^2_{\text{mintavétel}} = S^2_1 + S^2_2 + \dots + S^2_n$$

A megbízható analízishez a mérések eredményét a vak és ellenőrző minták elemzése során mért értékekkel történő korrekció után kell megadni. A környezeti minták analízisének például az alábbi típusú vak minták összegyűjtése és elemzése szükséges:

- Szabadtéri vak: a gyűjtés során bekövetkező szennyeződés mértékére ad felvilágosítást. Zárt mintavevő edényt kétszer desztillált, ioncserélt vízzel töltünk fel, javaslat 1 vak/mintavételi csapat /d/ mintavételi berendezés
- Szállítási vak: a mintatartó edény (+ tartósító), szállítás/tárolás. Zárt mintavevő edényt kétszer desztillált, ioncserélt vízzel töltjük fel, és a vizsgálandó mintákkal együtt szállítjuk/tároljuk, javaslat 1 vak /d/ minta fajta.
- Minta-előkészítési vak: őrlés, homogenizálás, rész minta vétele, stb. Valamennyi eszközt kétszer desztillált, ioncserélt vízzel átmosunk és az alkotó/k koncentrációját meghatározzuk, javaslat 1 vak/20 előkészített minta
- Reagens vak a felhasznált vegyszerekben az alkotó koncentrációját meghatározzuk. Előnyös, ha  $C_{\text{alkotó}} < L_{\text{D}}$ . A vak értékkel korrigáljuk a mérési eredményeket

A vak és ellenőrző minták elemzése alapvető fontosságú, és a legegyszerűbb, legolcsóbb módja a mintavétel bizonytalanságának becslésére.

## 5. A VIZSGÁLATI MÓDSZER KIVÁLASZTÁSA<sup>4</sup>

Az analitikai kémiai módszerek alkalmazása során mindig **mérést** végzünk, amely az a tevékenység, melynek segítségével tárgyak, fizikai folyamatok lényeges tulajdonságait határozzuk meg. A mérés információszerzés, amikor is mind minőségi, mind pedig mennyiségi információhoz jutunk. Az utóbbi esetben a fizikai mennyiség **mérőszámát** határozzuk meg, amely a mért mennyiség **mértékegységben** kifejezve.

<sup>4</sup> Inczedy János: Folyamatos és automatikus analízis, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.

A műszeres analitikai módszerek alapvető jellegzetessége, hogy a vizsgálandó anyagnak olyan fizikai vagy fiziko-kémiai sajátosságát mérjük, amelynek mértéke a vizsgált anyag mennyiségével, koncentrációjával meghatározott függvénykapcsolatban van. A mért sajátosság és a tömeg (koncentráció) közötti függvénykapcsolat ellenőrzésre szorul, az analitikai mérőgörbét el kell készíteni. A műszeres analitikai módszerek előnye:

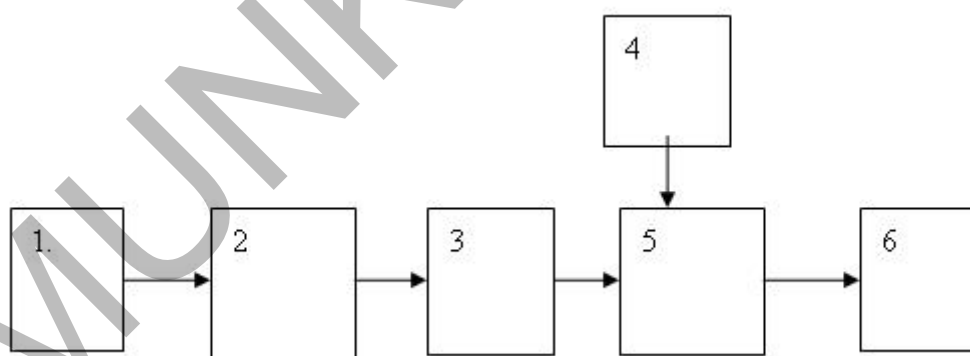
- Kisebb a véletlen hiba
- Automatizálhatók
- Folyamatos mérés valósítható meg
- A vezérlést és kiértékelést a számítógéppel összekapcsolt rendszerek biztosítják

Az adott feladathoz az elemző rendszer kiválasztása, a műszer beszerzése, üzembe helyezése, megbízható és pontos működtetése az analitikus feladata. A tervezést technológussal, a kutatás vezetőjével együttműködve kell megvalósítani.

Az elemző rendszerek csoportosíthatók a működés módja, az ellenőrzött rendszerbe való illeszkedése, továbbá a mért sajátosság és működési alapelv szerint.

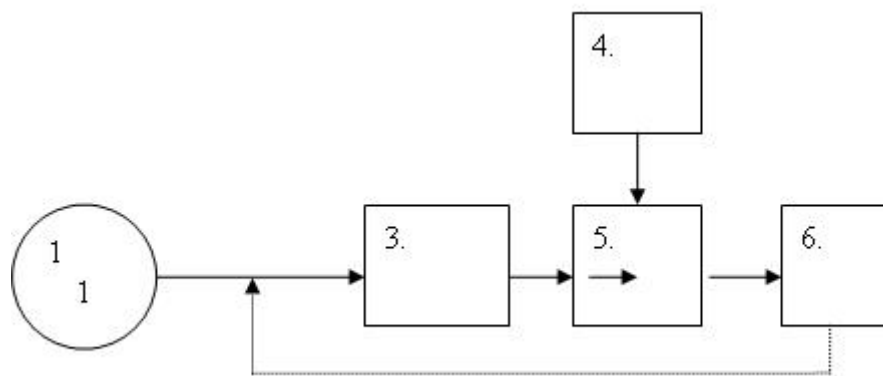
A **működés módja** szerint lehetnek folyamatos és szakaszos (periodikusan működő) rendszerek. A **vizsgált rendszerbe való illeszkedés** szerint lehet off-line, on-line és in-line rendszerek.

A vizsgált rendszertől eltérő helyen (pl. laboratóriumban) végzett analízis (off-line): mintavétel, minta-előkészítés, elválasztás (tisztítás, dúsítás), mérés (jelgenerálás, jelfeldolgozás), összehasonlító jelforrás (hitelesített standard minta), értékelés, kijelzés (5. ábra).



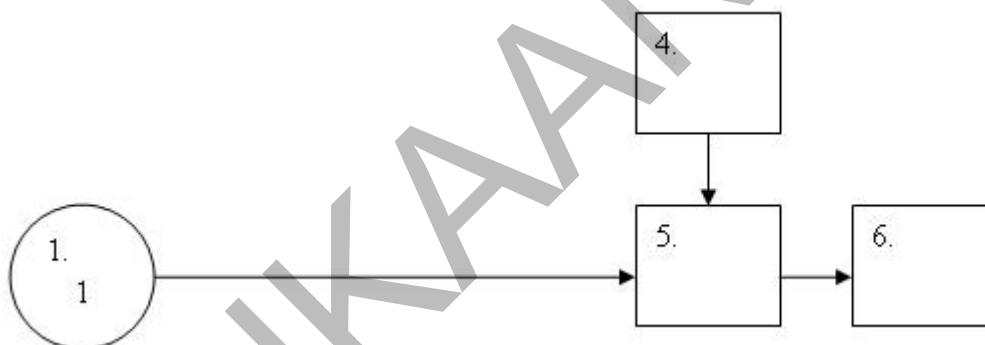
5. ábra. Off-line módszer. Réz meghatározása talajban: mintavétel (1), minta-előkészítés (2), elválasztás (3) (tisztítás, dúsítás), összehasonlító jelforrás (4) (hitelesített standard minta), mérés (5) (jelgenerálás, jelfeldolgozás), értékelés, kijelzés (6)

A vizsgált rendszerhez csatolt analízis (On-line): mintavétel, elválasztás (tisztítás, dúsítás), mérés, összehasonlító jelforrás, értékelés, kijelzés (6. ábra).



6. ábra. On-line módszer. SO<sub>2</sub> meghatározása levegőből: mintavétel (1), minta-előkészítés (3), összehasonlító jelforrás (4) (hitelesített standard minta), mérés (5) (jelgenerálás, jelfeldolgozás), értékelés, kijelzés (6)

A vizsgált rendszerbe helyezett érzékelővel végzett analízis (In-line: közvetlen érzékelés, összehasonlító jelforrás, értékelés, kijelzés (7. ábra).



7. ábra. In-line módszer. Oldat só-koncentrációjának (kazán tápvizek minőségének folyamatos ellenőrzése) mérése: közvetlen jelforrás, érzékelő (1), összehasonlító jelforrás (4) (hitelesített standard minta), mérés (5) (jelgenerálás, jelfeldolgozás), értékelés,

Az elemző rendszerek csoportosítása a **mért sajátság és működési elv** szerint a következő:

- Az egyik csoportba azok sorolhatók, amelyek működése valamilyen fizikai vagy fizikai-kémiai sajátság közvetlen mérésén alapul (fényelnyelés, elektromos vezetés mérése, stb.). A szelektivitás és az összehasonlító mérésellenőrzés (kalibrálás) megbízhatósága kémiai reakciókkal növelhető (pl. spektrofotometria)
- A második csoportba azok a műszerek tartoznak, amelyek működése az extenzív tulajdonságok mérésén alapul (pl. titrálók, kulométerek, térfogatós gázelemzők), működésükhöz kémiai reakció szükséges, szelektív, pontosabb meghatározást tesznek lehetővé

## 6. MÉRÉSI EREDMÉNYEK SZTATISZTIKUS VIZSGÁLATA

### 6.1. Az analitikai mérések hibái

A **véletlen hiba** (random error) a mérési eredmények ( $m$ ) a várható értéktől ( $\mu$ ) való eltérésében mutatkozik meg:  $m-\mu$ . A véletlen hibák eloszlását normális eloszlásúaknak tekintjük, amely a Gauss-féle valószínűségi függvénnyel írható le. Végtelen nagyszámú mérés esetén  $\Delta n/n$  az  $m \pm \Delta m$  közé eső mérési eredmények relatív gyakorisága, amely annak a valószínűségét fejezi ki, hogy  $m$  az  $m \pm \Delta m$  tartományba esik.

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{m-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

Az eloszlás helyét  $\mu$ , a kiterjedését a  $\sigma$  értéke szabja meg. Ha  $m=\mu$ , akkor a  $\Delta n/n$  értéke maximális, vagyis  $\mu$  a legvalószínűbb érték. A  $\sigma$  a szórás (standard deviáció, SD), a variancia négyzetgyöke. A tapasztalati szórás a következő összefüggéssel határozható meg:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (m - \mu)^2}{n}}$$

$n$  a mérések száma ( $\rightarrow \infty$ )

A véletlen hiba lehet pozitív és negatív. A mérés precizitására jellemző.

A gyakorlatban nem végzünk végtelen számú vizsgálatot, vagyis a mérések száma általában kisebb, mint 20 ( $n < 20$ ), ilyen esetben a  $\mu$  és a  $\sigma$  ismeretlen, a közelítő értékeiket számítjuk ki. A  $\mu$ -t helyettesítjük a mérési eredmények átlagértékével ( $\bar{m}$ ), a  $\sigma$ -t pedig a becült tapasztalati szórással ( $SD$ ). Az  $n$  ( $n=1$ -től  $n$ -ig) számú mérési eredmény ( $m_i$ ) átlagértékét a következőképpen számítjuk ki:

$$\bar{m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n m_i$$

A becült tapasztalati szórás ( $SD$ ):

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (m_i - \bar{m})^2}{n-1}}$$

ahol  $n-1$  a szabadsági fokok száma. A szabadsági fok a számításhoz rendelkezésre álló, egymástól független adatok száma.

A relatív szórás ( $RSD\%$ ) a szórás értéke %-ban kifejezve:

$$RSD\% = \frac{SD}{\bar{m}} * 100$$



n mérésből számított középérték szórása ( $SD_m$ ) és annak relatív értéke (%):

$$SD_m = \frac{SD}{\sqrt{n}} \qquad \% = \frac{SD_m}{m * \sqrt{n}} * 100$$

Az eredmény megadása megbízhatósági határral n számú mérés esetén:

$$\bar{m} = \bar{m} \pm \frac{t * SD}{\sqrt{n}}$$

ahol  $t$  a Student-féle eloszlás, a mérések számának ( $n$ ) és a valószínűségi szintnek megfelelően.

### Példa a középérték, SD és RSD kiszámítására

Egy szerves anyag kéntartalmának meghatározására a következő eredményeket mértük m/m%-ban: 2,43; 2,41; 2,40; 2,36; 2,50; 2,40; 2,38. Számítsuk ki az eredmények középértékét, a becsült tapasztalati szórását (standard deviációt, SD), a relatív szórást (RSD%), a középérték szórását, annak %-os értékét, továbbá a középértéket a megbízhatósági intervallummal adjuk meg!

#### Megoldás:

A mérések száma ,  $n=7$ . A szabadsági fokok száma:  $7-1=6$ .

A mérési eredmények középértéke:  $\bar{m} = 2,40 \text{ m/m\%}$

A becsült tapasztalati szórás ( $SD$ ): 0,051

A mérési eredmény a megbízhatósági intervallummal ( $n=7$ ;  $t(99\text{-os valószínűségi szinten})=1,983$ ):  $2,40 \pm 0,04$

A relatív szórás (RSD%)=2,1%

A középérték szórása: 0,019

A középérték szórásának relatív értéke: 0,8%.

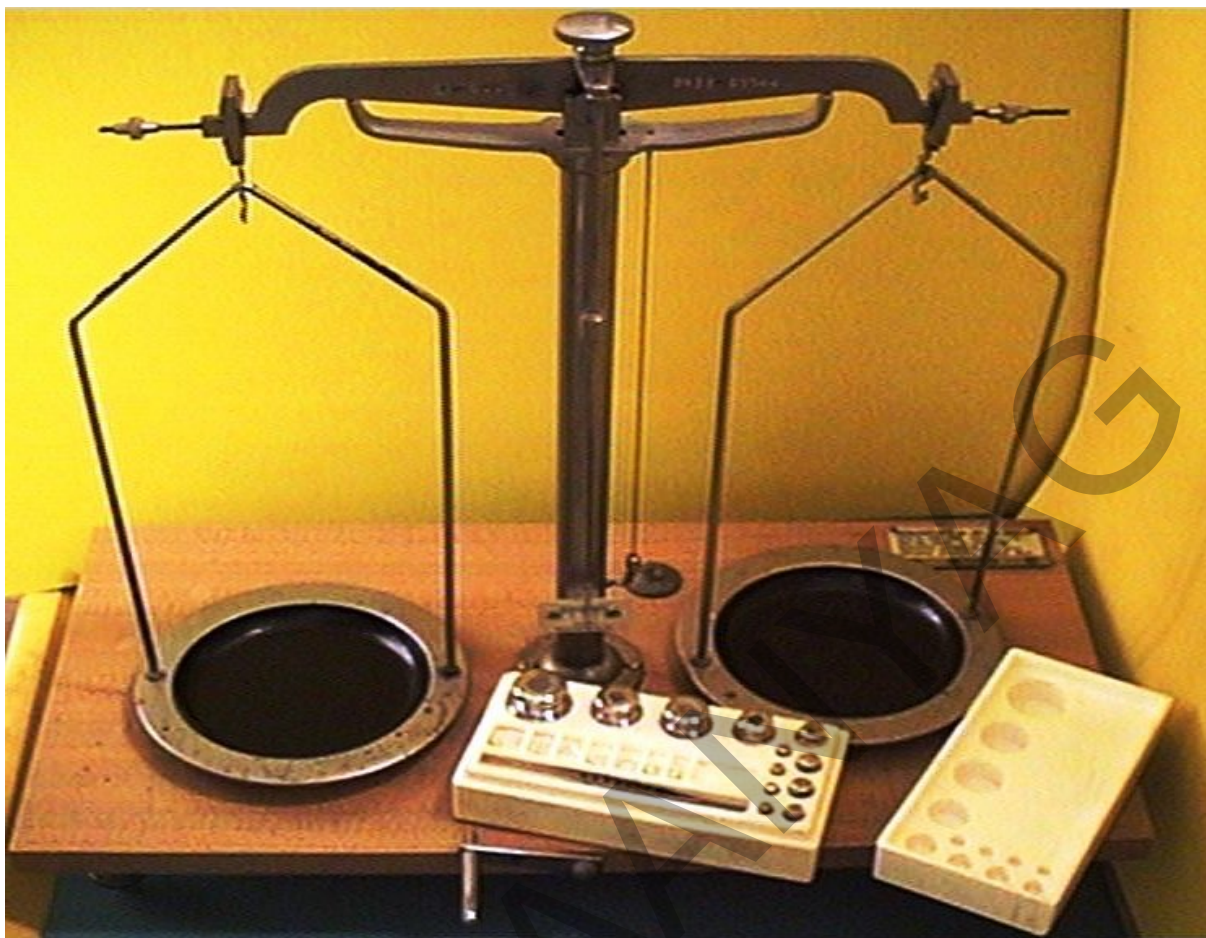
A **rendszeres hiba** ( $\Delta$ , systematic error) esetén a várható elemzési eredmény ( $\mu$ ) nem egyezik meg a valódi eredménnyel ( $\mu_0$ ):  $\Delta = \mu - \mu_0$ . A rendszeres hiba az eredmény helyességét mutatja, és mindig egy irányban hat (vagy pozitív, vagy negatív). A rendszeres hiba forrásának néhány lehetséges esete:

- az analitikai módszer,
- a kalibráláshoz használt minta,
- mintavétel hibája,
- a minta bemérése,
- az eljárás műveleti lépései,

- mérés,
- az analitikai mérőgörbe,
- a kiértékelő módszer hibája,
- külső körülmény, időtől függő tényezők.

A rendszeres hiba felkutatása nagyon fontos, mert a műszerek precizitása általában jó, módszertől és műszertől függően a jel mérésének szórása kisebb 1%-nál. Komoly hibát követhetünk el, ha a mintavétel módja nem megfelelő, vagy a műszer nullapontja eltolódik, vagy az ellenőrző minta összetétele nem megfelelő (pl. az analitikai mérleg nincs vízszintes helyzetben).

1. A rendszeres hiba kimutatására és meghatározására használhatunk olyan referenciaanyagot (bizonylatolt referenciaanyag, Certified Reference Material, CRM), melynek összetételét, vagyis az alkotók mennyiségének valódi értékét ismerjük. Ebben az esetben az alkotók mennyiségét igen sok párhuzamos méréssel meghatározzuk. Az  $n$  számú mérési eredmény középértékének, becsült tapasztalati szórásának ( $SD$ ) és a valódi értéknek ( $\mu_0$ ) az ismeretében az alábbi összefüggéssel kiszámítható a Student tényező kritikus értéke:



8. ábra. Analitikai mérleg<sup>5</sup>

$$t = \frac{|\bar{m} - \mu_o|}{SD} * \sqrt{n}$$

Ha t értéke nagyobb, mint az n-1 szabadsági fokhoz tartozó kritikus t érték, akkor a középérték és a valódi érték közötti eltérés nem véletlen, hanem a rendszeres hiba következménye.

2. Bizonylatolt referenciaanyag hiányában a rendszeres hiba kimutatható oly módon is, hogy a minta alkotóját több különböző módszerrel meghatározzuk és a független módszerek közül a legjobbnak vélt eljárást fogadjuk el.

**Példa a szignifikáns eltérés meghatározására**

---

<sup>5</sup> [http://sci.u-szeged.hu/inorg/Muszaki\\_analitikai\\_kemia](http://sci.u-szeged.hu/inorg/Muszaki_analitikai_kemia)

Az analitikai eljárás szórása  $SD=\pm 1\%$  és 99%-os valószínűséggel akarjuk megtudni, hogy az eljárással kapott középérték eltér-e a valódi értéktől, akkor a következő határokat kell figyelembe venni!

**Megoldás:**

Ha  $n=2$ , akkor

$$t * \frac{SD}{\sqrt{n}} = 63,70 * \frac{1}{\sqrt{2}} = 45,04$$

Ha  $n=3$ , akkor

$$t * \frac{SD}{\sqrt{n}} = 9,90 * \frac{1}{\sqrt{3}} = 5,72$$

Ha  $n=4$ , akkor

$$t * \frac{SD}{\sqrt{n}} = 5,80 * \frac{1}{\sqrt{4}} = 2,90$$

Ennek megfelelően két mérés esetén az eljárással kapott eredmény és a valódi érték közötti eltérés csak akkor mondható szignifikánsnak, ha az eltérés 45,045-nál nagyobb; három meghatározásnál a határ 5,72%, négy mérés esetén 2,90%.

## 6.2. A mérési sorozatok eredményeinek összehasonlító vizsgálata

### 6.2.1. Kiugró érték vizsgálata

Több párhuzamos meghatározás vagy mérés esetén kaphatunk olyan kiugróan eltérő értéket, amely látszólag a normális szórást meghaladja. Ha sok mérési eredményünk közül egy vagy több eltérése a középértéktől a  $3\sigma$  értékét meghaladja, akkor azt, mint kiugróan hibás mérési eredményt a statisztikai feldolgozásnál elhagyjuk. Kisebb számú ( $n < 20$ ) mérési eredmény feldolgozásánál a Nalimov-próbát végezzük el. Ehhez legalább három párhuzamos mérési eredmény szükséges. Kiszámítjuk a középértéket ( $\bar{m}$ ), a szórást ( $SD$ ), majd a gyanús érték eltérését a középértéktől, és azt elosztjuk a szórással.

$$N = \frac{m_i - \bar{m}}{SD}$$

Ha  $N > N(95)$  vagy  $N(99)$  (táblázatban található megfelelő  $n$  párhuzamos mérésszámhoz tartozó  $N(95)$  vagy  $N(99)$  érték), akkor az  $m_i$  gyanús érték, elhagyjuk, és új középértéket és szórást számolunk.

**Példa a kiugró érték meghatározására**

Egy szerves anyag klórtartalmának meghatározása során az alábbi eredményeket mértük (a klórtartalom m/m%-ban): 12,62; 12,57; 12,69, 12,00, 12,79, 12,53. Vizsgáljuk meg, elhagyjuk-e a 12,00 értéket?

**Megoldás:** feladat megoldásához ki kell számítani a mérési eredmények középértékét ( $\bar{m}$ ), az eredmények szórását ( $s$ ).

A középérték ( $\bar{m}$ ): 12,518

A szórás ( $SD$ ): 0,275

$$N = \frac{12,00 - 12,518}{0,275} = -1,88$$

A táblázatban  $n=6$  mérési eredményhez  $N(95)=1,656$  és  $N(99)=1,872$  tartozik. Tekintettel arra, hogy példánkban a szóráshoz viszonyított eltérés abszolút értéke (1,88) mindkettőnél nagyobb, a vizsgált mérési eredmény kiugróan hibás és elhagyható. A kiugróan hibás érték elhagyása után számított új középérték 12,62; és a szórás 0,13.

### 6.2.2. Két mérési sorozat eredményeinek összehasonlítása t-próbával

Ha két mérési sorozat (A és B) középértéke között eltérés van, t-próbával döntjük el, hogy az eltérés szignifikáns-e. Ha azonos mintát vizsgáltunk különböző analitikai módszerekkel, eldönthetjük, a vizsgált módszerek rendszeres hibája között volt-e eltérés. Hasonló módon, egy eljárást referencia módszerrel hasonlítunk össze a rendszeres hiba megállapítása céljából. Ha az eljárás ugyanaz volt (azonos minta, azonos módszer, azonos műszer, azonos személy), és szignifikáns eltérést tapasztalunk, akkor a vizsgált minta összetételében lehetett a különbség. Ez utóbbi esetre példa, ha a minták homogenitását akarjuk megvizsgálni. Több helyről vett minták összetétele azonos-e.

A t-próbához szükséges adatok: a középértékek ( $\bar{m}_A; \bar{m}_B$ ), a szórások ( $SD_A, SD_B$ ), és a párhuzamos mérések száma ( $n_A, n_B$ ). A t-próba alkalmazásának feltétele, hogy a mérési eredmények normális eloszlásúak legyenek, és az A és B sorozat szórásának eltérése ne legyen szignifikáns. Az utóbbiról az F-próbával győződhetünk meg.

Kiszámítjuk a két mérési sorozat  $SD_{AB}$  súlyozott átlagszórását a következő összefüggés szerint:

$$SD_{AB} = \sqrt{\frac{(n_A - 1)SD_A^2 + (n_B - 1)SD_B^2}{n_A + n_B - 2}}$$

A következőkben megvizsgáljuk a két középérték eltérésének t-eloszlását:

$$t_{AB} = \frac{\frac{|\bar{m}_A - \bar{m}_B|}{\sqrt{\frac{SD_{AB}^2}{n_A} + \frac{SD_{AB}^2}{n_B}}}}{\frac{|\bar{m}_A - \bar{m}_B|}{SD_{AB}}} * \sqrt{\frac{n_A * n_B}{n_A + n_B}}$$

Ha  $t_{AB}$  kisebb, mint az  $(n_A + n_B - 2)$  szabadsági fokhoz tartozó kritikus  $t(95)$  érték, akkor a két mérésorozat között szignifikáns eltérés nincs, az eredmények egyesíthetők. Ha  $t_{AB} > t(95)$ , akkor eltérés van. Célszerű a mérésorozatokat megismételni, és újra elvégezni a számításokat.

### 6.2.3. Két mérési sorozat eredményeinek összehasonlítása F-próbával

Az F próbával azt vizsgáljuk meg, hogy a mérési sorozatok szórásnégyzeteinek (amelyek F-eloszlásúak) hányadosa mennyiben tér el az 1-től. Amennyiben eltér, meghaladja-e a szabadságfokokhoz tartozó kritikus értéket. Az egyik mérési sorozat szórása  $s_A$ , a másiké  $s_B$ :

$$F_{AB} = \frac{SD_A^2}{SD_B^2} \quad (SD_A > SD_B)$$

Ha  $F_{AB} < F(95)$ ,  $SD_A$  gyakorlatilag nem különbözik az  $SD_B$ -től, ha  $F_{AB} > F(95)$  vagy  $F(99)$ , akkor szignifikáns eltérés van a két szórásérték között. A különböző szabadságfokokhoz tartozó  $F(95)$  és  $F(99)$  értékeket táblázatok tartalmazzák. A szabadsági fokok:  $f_A = n_A - 1$ ;  $f_B = n_B - 1$ .



9. ábra. Atomabszorpciós spektrométer

**Példa a mérési sorozatok eredményeinek egyesíthetőségének eldöntésére**

Egy kőzet réztartalmát kétféle módszerrel határoztuk meg. Az egyik atomabszorpciós módszer volt (A módszer), a másik pedig polarográfias módszer (B módszer). Végezzük el t- és F-próba számításait annak eldöntésére, hogy a két mérési sorozat eredményei egyesíthetők-e! A számításokhoz szükséges adatokat az alábbi táblázatban foglaltuk össze:

Sorszám	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
A módszer, Cu-tartalom, m/m%	4,76	4,92	4,77	4,67	4,85	4,68	4,69
B módszer, Cu-tartalom, m/m%	4,54	4,28	4,26	4,46	4,33	4,60	-

**Megoldás:**

A két mérési sorozat középértékei:  $\overline{m}_A = 4,76$        $\overline{m}_B = 4,41$

A két mérési sorozat szórás értékei:  $SD_A=0,094$      $SD_B=0,142$

A mérések száma:                       $n_A=7$                        $n_B=6$

A szabadsági fokok száma:             $f_A=7-1=6$              $f_B=6-1=5$

Vizsgáljuk meg, hogy a szórás négyzetek hányadosa mennyiben tér el az 1-től és táblázatokban megadott értékektől (F-próba):

$$F_{AB} = \frac{SD_B^2}{SD_A^2} = \frac{0,142^2}{0,094^2} = 2,26$$

A szabadsági fokokhoz tartozó  $F(95)=4,39$ , az  $F(99)=8,75$ . Az általunk számított példában  $F_{AB}=2,29$ , ami azt jelenti, hogy nincs az A és B sorozat mérési eredményeinek szórásnégyzete között szignifikáns különbség, tehát alkalmazhatjuk a t-próbát.

Végezzük el a t-próba számításait:

A súlyozott szórás:

$$SD_{AB} = \sqrt{\frac{(7-1)0,094^2 + (6-1)0,142^2}{7+6-2}} = 0,118$$

A következőkben számítsuk ki a két középérték eltéréseinek t-eloszlását, a  $t_{AB}$ :

$$t_{AB} = \left| \frac{4,76 - 4,41}{0,118} \right| * \sqrt{\frac{7 * 6}{7 + 6}} = 5,32$$

A  $(7+6-2)=11$  szabadsági fokhoz tartozó  $t(95)=2,201$ , és a  $t(99)=3,106$ . Az általunk számított  $t_{AB}$  mindkettőnél nagyobb, tehát szignifikáns eltérés van a két mérési sorozat között. Nem egyesíthető a két eredmény sor, meg kell ismételni a vizsgálatot.

### 6.3. REGRESSZIÓS ANALÍZIS

A regressziós analízis célja, hogy bizonyos független és függő változók közötti összefüggéshez megkeressük a legmegfelelőbb függvénykapcsolatot, vagyis az azt leíró matematikai egyenletet. A műszaki gyakorlatban, ezen belül is az analitikai kémiai laboratóriumokban ennek példája, amikor a mérési eredmények értékeléséhez elkészítjük az analitikai (kalibráló) mérőgörbe egyenletét. Ekkor az egyik változót, az oldatok koncentrációját változtatjuk (független változó), és mérjük az alkotó koncentrációjával arányos jelet (függő változó).

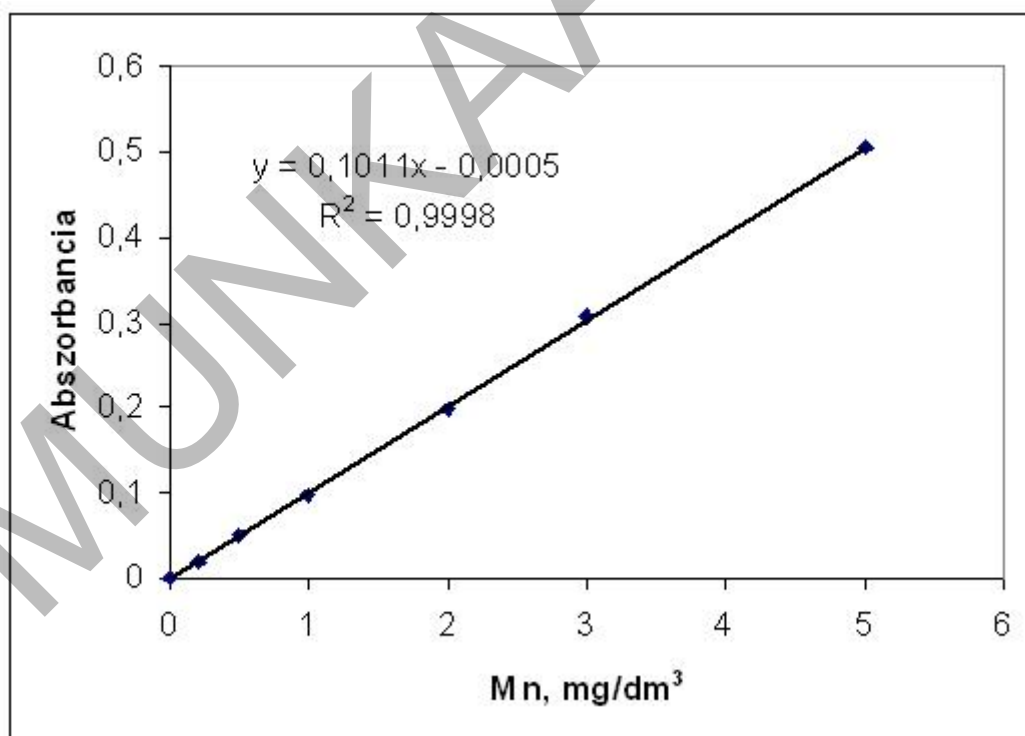


### 6.3.1. Analitikai mérőgörbe készítése és alkalmazása

A folyamatirányító és kiértékelő szoftverrel működő mérőműszerek alkalmasak arra, hogy a programnak megfelelően végezzék el az analitikai mérőgörbe készítését, a szükséges oldatok hígításától kezdve egészen a független (jel) és függő változó (x, pl. koncentráció, vagy anyagmennyiség) közötti függvénykapcsolat kiszámításáig, és alkalmazzák azt az eredmények kiszámításához. A szoftverek rendszerint többféle algoritmust ajánlanak fel a függvénykapcsolat megállapításához, kezdve az egyszerű lineáris összefüggéstől egészen különböző polinomok illesztéséig, számos lehetőség kínálkozik. Azt, hogy melyiket alkalmazzuk, nagymértékben függ az analitikai módszertől.

A legegyszerűbb esetben, ha csak két változó van, azok között lineáris kapcsolat áll fenn, és az egyikhez (amelynek a szórása elhanyagolható) tartozó másik változót kísérleti úton határozzuk meg (melynek szórása normális eloszlású), a keresett kétváltozós függvény legjobb értékei azok lesznek, amelyek esetén az eltérések négyzetösszegének minimuma van. Ezen az elven alapul a legkisebb négyzetek módszere.

Ismert koncentrációjú ( $x_1, x_2, x_3, \dots, x_i$ ) oldatsorozatot készítünk (ajánlott 5–7 pont), mérjük az alkotó koncentrációjával arányos jelet ( $y_1, y_2, y_3, \dots, y_i$ ). Az  $y_i$  és  $x_i$  adat párokra a legkisebb négyzetek módszerével illesztett egyenes egyenlete  $y=ax+b$ , ahol az  $a$  az egyenes meredeksége,  $b$  pedig a tengelymetszete (10. ábra).



10. ábra. Mangán analitikai mérőgörbéje (Mangán meghatározása atomabszorpciós módszerrel)

A számított a és b értékekkel leírható lineáris egyenlet szórását ( a közelítési hiba szórását) a következőképpen számítjuk ki:

$$SD_{reg} = \sqrt{\frac{\sum(dy_i)^2}{n-2}}$$

Ahol  $dy_i = y_i - Y_i$ , az egyes mérési eredmények eltérése az egyenlettel számított  $Y_i$  értékektől. A szabadságfokok  $n-2$ ,  $n$  az analitikai mérőgörbe pontjainak a száma (hány oldatot készítettünk). A határozottsági fok a függvény jóságát adja meg:

$$H = \frac{SD_Y^2}{SD_y^2} \quad (0 < H < 1)$$

Az analitikai mérőgörbe egyenlete segítségével számítjuk ki az ismeretlen minta meghatározandó alkotójának a koncentrációját:

$$x' = \frac{y' - b}{a}$$

ahol  $y'$  az ismeretlen mintára mért jel,  $x'$  az alkotó koncentrációja a mintában.

Egy mérés esetén a szórás a következőképpen adható meg:

$$SD_{x'} = \frac{SD_{reg}}{a} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x' - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

$k$  számú párhuzamos mérés esetén:

$$SD_{x'} = \frac{SD_{reg}}{a} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x' - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

Az eredmény megadása megbízhatósági intervallummal:

$\bar{x}' \pm t * SD_{x'}$ , ahol  $t$  a Student tényező, a valószínűségi szintnek és a szabadsági foknak ( $n-2$ ) megfelelően.

### Példa az analitikai mérőgörbe egyenletének meghatározására

B1 vitamin nagynyomású folyadékkromatográfias módszerrel történő meghatározásakor az analitikai mérőgörbére a következő adatok állnak rendelkezésünkre:

B1 vitamin koncentrációja, g/dm <sup>3</sup>	0,2	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
--	-----	-----	-----	-----	-----	-----

A görbe alatti terület (T), mm <sup>2</sup>	0,7	4,5	7,4	16,8	22,8	33,0
---	-----	-----	-----	------	------	------

Az ismeretlen koncentrációjú mintára három párhuzamos mérés történt, a mért terület rendre a következő: 30,1; 30,3; 30,0 mm<sup>2</sup>.

- Számítsa az analitikai mérőgörbe egyenletét és határozottsági fokát (regresszóját)!
- A minta B1 vitamin koncentrációját g/dm<sup>3</sup>-ban!
- Adja meg az eredményt a megbízhatósági intervallummal (a t értéke 6-2=4 szabadsági foknál, és 95%-os valószínűségi szintnél 2,776)!

**Megoldás:**

Az analitikai mérőgörbe egyenlete: T(terület)=4,03c-0,071

Határozottsági fok: H=0,9972

A minta B1 vitamin koncentrációja:  $\bar{x}' = \frac{30,1 + 0,071}{4,03} = 7,49 \text{ g/dm}^3$

Az analitikai mérőgörbe egyenletének szórása:

$$SD_{reg} = \sqrt{\frac{\sum(dy_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{\sum_1^n y_i^2 - b \sum_1^n y_i - a \sum_1^n x_i * y_i}{n-2}} = \sqrt{\frac{1957,5 + 0,071 * 85 - 4,03 * 486,2}{6-2}} = 1,025$$

A mintára számított koncentráció szórása:

$$SD_{x'} = \frac{1,025}{4,03} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{(7,49 - 3,55)^2}{60,25}} = 0,22$$

Az eredmény a megbízhatósági intervallummal:  $7,49 \pm 2,776 * 0,22 = 7,5 \pm 0,6 \text{ g/dm}^3$

### 6.3.2. A kimutatási határ és meghatározási határ<sup>6</sup>

Az analitikai mérőgörbe segítségével meghatározhatjuk a módszerre jellemző **kimutatási határt és a meghatározási határt**.

Egy alkotó **kimutatási határa** ( $c_k$ , LoQ, Limit of Detection) az a koncentráció, amelyhez tartozó válaszjel ( $I_k$ ) értéke megegyezik a vakminta közepes válaszjelenek ( $\bar{J}_{vak}$ ) és a vakminta válaszjeléhez tartozó tapasztalati szórás ( $SD_{vak}$ ) háromszorosának összegével.

<sup>6</sup> Záray Gyula (szerkesztő): Az elemanalitika korszerű módszerei, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2006.

$$J_k = \bar{J}_{vak} + 3SD_{vak}$$

Az analitikai mérőgörbe egyenletének ismeretében kiszámítható a kimutatási határ az alábbi összefüggés segítségével

$$c_k = \frac{J_k - b}{a}$$

A gyakorlatban gyakran több, különböző koncentrációjú minta elemzésével határozzák meg a kimutatási határt.

Az analitikai módszer validálásakor jellemző paraméter egy alkotó **meghatározási határa** ( $c_m$ , LoQ, Limit of Quantification = a mennyiségi mérés alsó méréshatára) az a legkisebb koncentráció vagy anyagmennyiség, amely még elfogadható pontossággal és precizitással határozható meg. A meghatározási határ megfelelő standard minta segítségével határozható meg. Általában az analitikai mérőgörbe legalsó értékelhető pontja. Extrapolációval történő meghatározása nem fogadható el. Értékének megadásakor ugyanazokat az összefüggéseket használjuk fel, mint a kimutatási határ számításainál, azonban a vakminta válaszeléréséhez tartozó tapasztalati szórás tízszeresével kell számolni.

#### Példa a kimutatási határ kiszámítására

A B1 vitamin nagynyomású folyadékkromatográfiás módszerrel történő meghatározásánál már megadott adatok segítségével (ld. előző példa) határozzuk meg, mekkora a kimutatási határ és a mennyiségi meghatározás határa! Erre a célra kilenc független oldatot készítettünk, amelyek nem tartalmazzák a B1 vitamint, csak a meghatározáshoz szükséges reagenseket. Az analitikai mérőgörbe egyenletének segítségével meghatároztuk a mért jel értékekhez tartozó B1 vitamin koncentrációkat ( $\text{g}/\text{dm}^3$  egységekben), melyek a következők: 0,121; 0,103; 0,109; 0,113; 0,114; 0,108; 0,117; 0,110; 0,107.

#### Megoldás:

A mérési eredmények középértéke: 0,111

A mérési eredmények szórása:  $0,0056 \approx 0,006$

A kimutatási határ:  $c_k = 0,111 + 3 \cdot 0,006 = 0,129 \text{ g}/\text{dm}^3$

A meghatározási határ:  $c_m = 0,111 + 10 \cdot 0,006 = 0,171 \text{ g}/\text{dm}^3$

## 7. AZ ANALITIKAI LABORATÓRIUMOK MINŐSÉGBIZTOSÍTÁSA

Az analitikai kémiai adatokat szolgáltató laboratóriumok felé elvárás, hogy megbízható, megfelelő minőségű, továbbá más laboratóriumok, nemzetközi szervezetek eredményeivel összevethető teljesítményt nyújtsanak. Ehhez a laboratórium szervezetét, műszaki hátterét, személyzetét és a működtetését nemzetközi tapasztalatok alapján kidolgozott szempontoknak megfelelően alakítjuk ki. Kidolgozzuk, dokumentáljuk és működtetjük a laboratórium minőségügyi rendszerét. Továbbá az is elvárás, hogy a laboratórium munkáját egy független szervezet minősítse, ellenőrizze, tanúsítsa.<sup>7</sup>

A vizsgáló és kalibráló laboratóriumok minőségügyi rendszeréről az **MSZ EN ISO/IEC 17025:2001** szabvány: **"Vizsgáló és kalibráló laboratóriumok felkészültségének általános követelményei"** rendelkezik. A szabvány követelményeinek megfelelő laboratóriumok, az un. akkreditáló szervezetektől kérhetik egy megadott tevékenységi területre az akkreditálásukat, azaz annak hivatalos elismerését, hogy a laboratórium felkészült, meghatározott vizsgálatok elvégzésére. Magyarországon a Nemzeti Akkreditáló Testület (NAT) jogosult a laboratóriumok akkreditálására, de nemzetközi szervezetek is végezhetik ezt a tevékenységet.

Az MSZ EN ISO/IEC 17025:2001 szabvány előírásainak, az akkreditálás lépéseinek, az értékelés szempontjainak ismeretében, megérthetjük **a laboratóriumok minőségügyi rendszerére vonatkozó elvárásokat, feladatokat.**

(1) Laboratórium egy hosszabb időszak alatt felkészül, és gyakorlatot szerez, egy adott, jól körülhatárolt vizsgálat csoport végzésére (műszaki feltételek, laboratóriumok, eszközök, anyagok, standardok, műszerek, személyzet, vizsgálati módszerek, mintavételi módszerek, helyszíni vizsgálatok stb.).

(2) Az MSZ EN ISO/IEC 17025:2001 szabvány, és a NAT útmutatása szerint kialakítja a laboratórium minőségügyi rendszerét.

(3) A minőségügyi rendszert az MSZ EN ISO/IEC 17025:2001 szabványnak megfelelő módon Minőségügyi kézikönyvben (MK) dokumentálja. A MK-ben a szabványban szereplő összes kérdéskörben rögzítésre kerül a laboratórium eljárása.

(4) A minőségügyi kézikönyv eljárásait a laboratórium bevezeti, a személyzetnek betanítja, alkalmazza, szükség esetén módosítja. A minőségügyi rendszer legalább féléves működését követően lehet kezdeményezni az akkreditálási eljárást.

(5) A laboratórium az akkreditálási kérelmet írásban nyújtja be a NAT-hoz. Megadja az eljáráshoz szükséges adatokat, információkat, befizeti a díjakat.

(6) A laboratórium benyújtja a NAT-hoz a Minőségügyi Kézikönyvet és annak mellékleteit.

---

<sup>7</sup> <http://aak.bme.hu/Oktatas/Minosegbiztositas-BL.doc> (2010. július 1.)

(7) A NAT kijelöli a minősítési eljárás szakértőit (minőségügyi, szakmai).

(8) A szakértők írásban részletesen értékelik a kézikönyv megfelelőségét (formai és tartalmi szempontok szerint), az eseteleges nem-megfeleléseket jelzik.

(9) A laboratórium kijavítja a kifogásolt részeket, és a javított MK-t ismételtén benyújtja.

(10) A kézikönyv elfogadását követően a NAT helyszíni szemlén ellenőrzi a laboratóriumot, és annak tevékenységét, a tapasztalatokról a szakértők jelentést készítenek. A tapasztalt nem-megfeleléseket egyenként rögzítik, és javítási intézkedést kérnek.

(11) Az akkreditálási eljárás anyagait a NAT megfelelő Szakmai Akkreditációs Bizottsága (SZAB) értékeli, és javaslatot tesz az akkreditált státusz odaítélésére vagy annak elutasítására.

(12) Pozitív döntés esetén a NAT megadja a laboratóriumnak az Akkreditált laboratórium No##### címet, amit fejléces papírján, jegyzőkönyvein szerepeltethet. Az akkreditált státusz 3 évig érvényes, ha a laboratórium az évenkénti felülvizsgálatok alkalmával is megfelelő. Három év után új eljárást kell kérni. Ha a laboratórium tevékenysége nem megfelelő, az akkreditált címet felfüggeszthetik, vagy megvonhatják.

**A minőségügyi kézikönyvnek (MK) vannak formai követelményei is.** A MK-t cserélhető lapos formában kell elkészíteni, egyértelműen azonosított lapokkal, hogy a kézikönyvben a változásokat követni lehessen. Minden lapot, beleértve a mellékelteteket is fejléccel kell ellátni.

<b>Minőségügyi Kézikönyv</b>	Fejezet: 1.
	"A laboratórium neve" (emblémája)
#.A fejezet címe	Oldal: 1/9
	Kiadás: 1.
#.A fejezet címe	A kiadás dátuma: 2010. július 4.
	Jóváhagyta: aláírás

Elvárt (és célszerű), hogy a minőségügyi kézikönyv felépítésében kövesse a szabványt és abban a szabvány minden pontja szerepeljen. Az alábbiakban bemutatunk egy jellemző minőségügyi kézikönyv tartalomjegyzékét, megadva az **MSZ EN ISO/IEC 17025:2001** szabvány vonatkozó fejezetét is.

Minőségirányítási kézikönyv tartalomjegyzéke (MSZ EN ISO/IEC 17025:2001 szerint elkészítve) a következő:

<b>MK</b>		<b>MSZ EN</b>
<b>fejezet</b>		<b>ISO/IEC</b>
		<b>17025:</b>
		<b>2001</b>

1.	A "XXXX cég" és a " YYYYYY" laboratórium" tevékenysége	
2.	Minőségpolitikai nyilatkozat	
3.	Az akkreditálás műszaki területe	
4.	Irányítási követelmények: szervezet	4.1.
5.	Irányítási követelmények: minőségirányítási rendszer	4.2.
6.	Irányítási követelmények: a dokumentumok kezelése	4.3.
7.	Irányítási követelmények: az ajánlatkérések, az ajánlatok és szerződések átvizsgálása	4.4.
8.	Irányítási követelmények: a vizsgálatok és kalibrálások kiadása alvállalkozásba	4.5.
9.	Irányítási követelmények: a szolgáltatások és szállítások megrendelése	4.6.
10.	Irányítási követelmények: szolgáltatás az ügyfél számára	4.7.
11.	Irányítási követelmények: panaszok	4.8.
12.	Irányítási követelmények: a nem megfelelő vizsgálatok és/vagy kalibrálási munka ellenőrzése	4.9.
13.	Irányítási követelmények: helyesbítő tevékenység	4.10.
14.	Irányítási követelmények: megelőző tevékenység	4.11.
15.	Irányítási követelmények: a feljegyzések kezelése	4.12
16.	Irányítási követelmények: belső auditok és vezetőségi átvizsgálások	4.13. 4.14.
17.	Műszaki követelmények: általános intézkedések	5.1.
18.	Műszaki követelmények: személyzet	5.2.
19.	Műszaki követelmények: elhelyezési és környezeti feltételek	5.3.
20.	Műszaki követelmények: vizsgálati és kalibrálási módszerek és a módszerek érvényesítése	5.4.
21.	Műszaki követelmények: berendezés	5.5.
22.	Műszaki követelmények: a mérés visszavezethetősége	5.6.

22.1.	Általános intézkedés	
22.2.	Konkrét követelmények	
22.2.1	Vizsgálat	
22.3.	Referenciaetalonok és anyagminták	
22.3.1	Referencia etalonok	
22.3.2	Anyagminták	
22.3.3	Közbenső ellenőrzések	
22.3.4	Anyagmozgatás és tárolás	
23.	Műszaki követelmények: mintavétel	5.7.
24.	Műszaki követelmények: A vizsgálati és kalibrálási tárgyak kezelése	5.8.
25.	Műszaki követelmények: A vizsgálati és kalibrálási eredmények minőségének biztosítása	5.9.
26.	Műszaki követelmények: Az eredmények közzlése	5.10.
26.1.	Általános feltételek	
26.2.	Vizsgálati jegyzőkönyvek és kalibrálási bizonylatok	
26.3.	Vizsgálati jegyzőkönyvek	
26.4.	Kalibrálási bizonyítványok	
26.5.	Vélemények értelmezések	
26.6.	Alvállalkozótól kapott vizsgálati eredmények	
26.7.	Az eredmények elektronikus átvitele	
26.8.	A jegyzőkönyvek és bizonyítványok alaki követelményei	
26.9	Vizsgálati jegyzőkönyvek és kalibrálási bizonyítványok módosításai	
	Mellékletek	

Összefoglalás:



**Az analitikai kémiai mérésekkel foglalkozó laboratórium tevékenységének főbb alapelvei, melyek szerint a megbízó teljes körű kiszolgálása lehetséges:**

- 1. Az analitikai méréseknek meg kell felelni az előzetes követelményeknek. A rutinelemzéseknél rendszerint nem okoz gondot a kérdés megfogalmazása, melynek megoldására az analitikai mérés irányul. A kutatás-fejlesztés során azonban a probléma meghatározása a projekt megfogalmazásának részét képezi. A mérési programnak rögzítenie kell, hogyan történik meg az eredmények megadása, és az eredmények csak megfelelő összefüggésben értelmezhetők*
- 2. Az analitikai mérések csak olyan módszerekkel és eszközökkel végezhetők, melyeknek az adott célra való alkalmasságát előzetesen meggyőződünk.*
- 3. Az analitikusnak megfelelő képzéssel és tudással kell rendelkeznie a feladat elvégzéséhez. Előfordul, hogy az analitikus nem rendelkezik előzetes tapasztalatokkal a feladat megoldásához, de mindenképpen tisztában kell lennie az elemzésre vonatkozó alapelvekkel*
- 4. A laboratórium szakmai teljesítményét időközönként független szakértőknek ellenőriznie kell. A laboratórium belső minőségellenőrzése a ott végzett mérések megbízhatóságát jelzi. A független értékelés és a szakértői vizsgálatokban való részvétel révén vagy referencia anyagok mérése arról tájékoztat, hogy a laboratórium teljesítménye hogyan viszonyul más laboratóriumokhoz*
- 5. Adott helyen elvégzett analitikai vizsgálatoknak összehangban kell lennie a más laboratóriumban végzett mérésekkel. A referencia anyagok használata és a mérési bizonytalanság meghatározása a más laboratóriumokban elvégzett hasonló mérésekkel való összehasonlíthatóságot célozza*
- 6. Az analitikai méréseket végző laboratóriumoknak pontosan meghatározott minőségellenőrzési és minőségbiztosítási eljárásokkal kell rendelkezniük. A mérések minőségbiztosítását célzó intézkedéseknek illeszkedniük kell a laboratórium minőségügyi rendszerébe az áttekinthető és következetes munka érdekében*

## TANULÁSIRÁNYÍTÓ

1. Az interneten kereső programok segítségével gyűjtsön információkat a minőségbiztosítás, minőség-ellenőrzés kulcsszavakra. Szűkítse a keresést a gyakorlati munkájára vonatkozó kifejezésekkel!

2. Gyakorlati helyén, saját kísérleti eredményei segítségével végezze el az adott analitikai módszer teljesítményjellemzőinek meghatározását a Záray Gyula (szerkesztő): Az elemanalítika korszerű módszerei (Akadémiai Kiadó, Budapest, 2006.) c. könyv 603–622. oldalain bemutatott módon.

3. A munkahelyén a gyakorlati munkájához kapcsolódóan alkalmazza a bemutatott számítási feladatokat saját eredményeire!
4. Tanulmányozza az MSZ EN ISO/IEC 17025:2001 szabványt, továbbá a NAT útmutatóit a <http://www.nat.hu> honlapon!

MUNKANYELV

## ÖNELLENŐRZŐ FELADATOK

### 1. feladat

Foglalja össze, milyen kérdésekre kell válaszolni a kémiai összetétel becslésekor?

---

---

---

---

---

---

---

---

### 2. feladat

Adja meg, mit jelent a kémiai mérések biztosítása?

---

---

---

---

---

---

---

---

### 3. feladat

Ismertesse, mit jelent az analitikai mérések minőségellenőrzése?

---

---

---

---

---

---

---

---

**4. feladat**

**Sorolja fel az analitikai módszerek teljesítményjellemzőit!**

---

---

---

---

---

---

---

---

**5. feladat**

**Ismertesse, milyen fontos lépésekből áll a vizsgálati program?**

---

---

---

---

---

---

---

---

**6. feladat**

**Foglalja össze, hogy mi a véletlen hiba?**

---

---

---

---

---

---

---

---

7. feladat

Ismertesse a rendszeres hiba fogalmát, és nevezze meg a forrásait!

---

---

---

---

---

---

8. feladat

Egy kőzetminta réztartalmának meghatározására a következő eredményeket mértük Cu m/m%-ban: 10,36; 10,42; 10,28; 10,30, 10,33; 10,35; 10,37. Számítsa ki az eredmények középértékét, a becsült tapasztalati szórását (standard deviációt, SD), a relatív szórást (RSD%), a középérték szórását, annak %-os értékét, továbbá a középértéket a megbízhatósági intervallummal adja meg!

MUNKANYAG

9. feladat

Egy vegyszerminta magnézium-tartalmának meghatározásakor a következő eredményeket kapta Mg m/m%-ban: 60,22; 60,25; 60,20; 59,87; 60,24; 60,20. Vizsgálja meg, melyik eredmény hagyható ki az eredmény megadásakor?

## 10. feladat

Egy vízminta kloridion-tartalmát kétféle módszerrel határozta meg. Az egyik spektrofotometriás módszer volt (A módszer), a másik pedig potenciometriás módszer (B módszer). Végezze el t- és F-próba számításait annak eldöntésére, hogy a két mérési sorozat eredményei egyesíthetők-e! A számításokhoz szükséges adatokat az alábbi táblázat tartalmazza:

Sorszám	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
A módszer, kloridion-tartalom, mg/dm <sup>3</sup>	40,2	40,7	40,9	40,1	41,0	40,3	-
B módszer, kloridion-tartalom, mg/dm <sup>3</sup>	40,7	39,7	40,4	40,8	40,1	40,9	40,7

## 11. feladat

A mangán-tartalom atomabszorpciós módszerrel történő meghatározásakor az analitikai mérőgörbére a következő adatok állnak rendelkezésre:

Mn, mg/dm <sup>3</sup>	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
Abszorbancia	0,025	0,049	0,114	0,152	0,262

Az ismeretlen koncentrációjú mintára három párhuzamos mérés történt, a mért abszorbancia értékek rendre a következők: 0,122, 0,127, 0,125.

- Számítsa az analitikai mérőgörbe egyenletét és határozottsági fokát (regresszóját)!
- Számítsa ki a minta mangán koncentrációját mg/dm<sup>3</sup>-ban!
- Adja meg az eredményt a megbízhatósági intervallummal (a t értéke 5-2=3 szabadsági foknál, és 95%-os valószínűségi szintnél 2,776)!

**12. feladat**

Nevezze meg, melyik szabvány rendelkezik a vizsgáló és kalibráló laboratóriumok minőségügyi rendszeréről?

**13. feladat**

Nevezze meg azt a szervezetet, amely Magyarországon jogosult a laboratóriumok akkreditálására!



## MEGOLDÁSOK

### 1. feladat

- Milyen vegyületeket, molekulákat tartalmaz a minta → **minőségi analízis**?
- Mennyi az alkotók koncentrációja → **menyiségi analízis**?
- Milyen az alkotók **térbeli elhelyezkedése**?
- Milyen információval rendelkeznek a **megfigyelési rendszerek** (monitoring)?
- Milyen **módosulat** formájában van az alkotó?

### 2. feladat

Az analízis a mintavételtől az eredmény megadásáig tart. Az analitikai mérések minőségbiztosítása (Quality Assurance, QA) mindazon tervezett és rendszeres tevékenységek összessége, amelyek azt hivatottak biztosítani, hogy az analízis megfeleljen az adott minőségi követelményeknek, pl. kalibrálás, műszerek karbantartása, ellenőrzés, felülvizsgálat.

### 3. feladat

A minőség-ellenőrzés (Quality Control, QC) azoknak a működési eljárásoknak és tevékenységeknek az összessége, amelyeket a minőségi követelmények teljesítése céljából alkalmazunk, pl. ellenőrzőkártyák, vak meghatározások, standard hozzáadásával készített minták, ismételt meghatározások, vakminták.

### 4. feladat

A mérési módszerek teljesítményjellemzői:

- Szelektivitás és specifitás (Selectivity & specificity)
- Tartomány (Range)
- Linearitás (Linearity)
- Érzékenység (Sensitivity)
- Kimutatási határ (Limit of Detection)
- Meghatározási határ (Limit of Quantitation)
- Zavartűrés (Ruggedness)
- Helyesség (Accuracy)
- Precizitás (Precision)

**5. feladat**

Cél (mérendő alkotók, a hely és mintaszám, a megfigyelés időtartama) → Mintavételi módszerek kiválasztása → Analitikai módszer és műszer kiválasztása → Hitelesítési, ellenőrzési módszerek → Adatgyűjtés, adatfeldolgozás → Az eredmények bemutatása → Következtetések intézkedések.

**6. feladat**

A véletlen hiba a mérési eredménynek ( $m$ ) a várható értéktől ( $\mu$ ) való eltérésében mutatkozik meg:  $m - \mu$ . Előjele lehet pozitív és negatív egyaránt. A módszer precizitására jellemző, a kölcsönösen független megismételt vizsgálatok eredményei közötti egyezés mértéke, a tapasztalati szórással ( $SD$ ) és annak relatív értékével ( $RSD\%$ ) fejezzük ki.

A becsült tapasztalati szórás ( $SD$ ):

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (m_i - \bar{m})^2}{n - 1}}$$

ahol  $n-1$  a szabadsági fokok száma. A szabadsági fok a számításhoz rendelkezésre álló, egymástól független adatok száma.

A relatív szórás ( $RSD\%$ ) a szórás értéke %-ban kifejezve:

$$RSD\% = \frac{SD}{m} * 100$$

**7. feladat**

A rendszeres hiba ( $\Delta$ ) esetén a várható elemzési eredmény ( $\mu$ ) nem egyezik meg a valódi eredménnyel ( $\mu_0$ ):  $\Delta = \mu - \mu_0$ . A rendszeres hiba az eredmény helyességét mutatja, és mindig egy irányban hat (vagy pozitív, vagy negatív). A rendszeres hiba forrásának néhány lehetséges esete:

- az analitikai módszer,
- a kalibráláshoz használt minta,
- mintavétel hibája,
- a minta bemérése,
- az eljárás műveleti lépései,
- mérés,
- az analitikai mérőgörbe,
- a kiértékelő módszer hibája,
- külső körülmény, időtől függő tényezők.

**8. feladat**

A mérések száma ,  $n=7$ . A szabadsági fokok száma:  $7-1=6$ .

A mérési eredmények középértéke:  $\bar{m}=10,34m/m\%$

A becsült tapasztalati szórás ( $SD$ ): 0,05

A mérési eredmény a megbízhatósági intervallummal ( $n=7$ ;  $t(99\text{-os valószínűségi szinten})=1,983$ ):  $10,34\pm 0,04$

A relatív szórás ( $RSD\%$ )=0,5%

A középérték szórása: 0,02

A középérték szórásának relatív értéke: 0,2%.

**9. feladat**

A középérték ( $\bar{m}$ ): 60,16

A szórás ( $SD$ ): 0,15

$$N = \frac{59,87 - 60,16}{0,15} = -2,2$$

A táblázatban  $n=6$  méréseredményhez  $N(95)=1,656$  és  $N(99)=1,872$  tartozik. Tekintettel arra, hogy példánkban a szóráshoz viszonyított eltérés abszolút értéke (2,2) mindkettőnél nagyobb, a vizsgált méréseredmény kiugróan hibás és elhagyható. A kiugróan hibás érték elhagyása után számított új középérték 60,22; és a szórás 0,02.

**10. feladat**

A két mérési sorozat középértékei:  $\bar{m}_A = 40,53$        $\bar{m}_B = 40,43$

A két mérési sorozat szórás értékei:  $SD_A = 0,38$        $SD_B = 0,46$

A mérések száma:                       $n_A = 6$                        $n_B = 7$

A szabadsági fokok száma:               $f_A = 6 - 1 = 5$                $f_B = 7 - 1 = 6$

Vizsgáljuk meg, hogy a szórás négyzetek hányadosa mennyiben tér el az 1-től és táblázatokban megadott értékektől (F-próba):

$$F_{AB} = \frac{SD_B^2}{SD_A^2} = \frac{0,46^2}{0,38^2} = 1,50$$

A szabadsági fokokhoz tartozó  $F(95)=4,39$ , az  $F(99)=8,75$ . Az általunk számított példában  $F_{AB}=2,29$ , ami azt jelenti, hogy nincs az A és B sorozat mérési eredményeinek szórásnégyzete között szignifikáns különbség, tehát alkalmazhatjuk a t-próbát.

Végezzük el a t-próba számításait:

A súlyozott szórás:

$$SD_{AB} = \sqrt{\frac{(6-1)0,0,38^2 + (7-1)0,46^2}{6+7-2}} = 0,426$$

A következőkben számítsuk ki a két középérték eltérésének t-eloszlását, a  $t_{AB}$ :

$$t_{AB} = \left| \frac{40,53 - 40,43}{0,426} \right| * \sqrt{\frac{6 * 7}{6 + 7}} = 0,422$$

A  $(6+7-2)=11$  szabadsági fokhoz tartozó  $t(95)=2,201$ , és a  $t(99)=3,106$ . Az általunk számított  $t_{AB}$  mindkettőnél kisebb, tehát nincs szignifikáns eltérés van a két mérési sorozat között, egyesíthető a két eredmény sor.

## 11. feladat

Az analitikai mérőgörbe egyenlete: Abszorbancia= $0,0524c-0,00009$

Határozottsági fok:  $H=0,9974$

A minta Mn koncentrációja:  $2,39\text{mg}/\text{dm}^3$

Az analitikai mérőgörbe egyenletének szórása:

$$SD_{reg} = \sqrt{\frac{\sum(dy_i)^2}{n-2}} = \sqrt{\frac{\sum_1^n y_i^2 - b \sum_1^n y_i - a \sum_1^n x_i * y_i}{n-2}} = \sqrt{\frac{0,107766 + 0,00009 * 0,602 - 0,0524 * 0,555}{6-2}} = 0,0053$$

A mintára számított koncentráció szórása:

$$SD_{\bar{x}} = \frac{0,0053}{0,0524} \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{5} + \frac{(2,39 - 2,3)^2}{12,8}} = 0,0738$$

Az eredmény a megbízhatósági intervallummal:  $2,39 \pm 2,776 * 0,0738 = 2,4 \pm 0,2 \text{mg}/\text{dm}^3$

## 12. feladat

MSZ EN ISO/IEC 17025:2001.

13.feladat

Nemzeti Akkreditáló Testület (NAT).

MUNKANYELV

**IRODALOMJEGYZÉK****FELHASZNÁLT IRODALOM**

Görög Sándor: Gondolatok az analitikai kémia helyzetéről a nagyvilágban, Európában és hazánkban, <http://www.kfki.hu/chemonet/osztaly/diszcvit/magykl/.html> (2010. július 1.)

Horwitz, W.: Nomenclature for Sampling in Analytical Chemistry, (Recommendations 1990), (A mintavétel nevezéktana az analitikai kémiában, Ajánlások) IUPAC, Pure Appl. Chem. (1990) 62 (6) 1193–1208

<http://aak.bme.hu/Oktatas/Minosegbiztositas-BL.doc> (2010. július 1.)

[http://sci.u-szeged.hu/inorg/Muszaki\\_analitikai\\_kemia](http://sci.u-szeged.hu/inorg/Muszaki_analitikai_kemia) (2010. július 1.)

Inczédy János: Folyamatos és automatikus analízis, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1984.

MSZ EN ISO/IEC 17025:2001. (Vizsgáló és kalibráló laboratóriumok felkészültségének általános követelményei)

Záray Gyula (szerkesztő): Az elemanalitika korszerű módszerei, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2006.

**AJÁNLOTT IRODALOM**

<http://www.tankonyvtar.hu/kemia> (2010. július 1.)

<http://www.enfo.agt.bme.hu/drupal/sites> (2010. július 1.)

<http://horvathmark.atw.hu/3.pdf> (2010. július 1.)

A(z) 2068–06 modul 002–es szakmai tankönyvi tartalomeleme felhasználható az alábbi szakképesítésekhez:

<b>A szakképesítés OKJ azonosító száma:</b>	<b>A szakképesítés megnevezése</b>
54 524 02 0001 54 04	Vegyipari minőségbiztosítási technikus

A szakmai tankönyvi tartalomelem feldolgozásához ajánlott óraszám:  
20 óra

MUNKANYELV

MUNKANYAG

A kiadvány az Új Magyarország Fejlesztési Terv  
TÁMOP 2.2.1 08/1-2008-0002 „A képzés minőségének és tartalmának  
fejlesztése” keretében készült.

A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap  
társfinanszírozásával valósul meg.

Kiadja a Nemzeti Szakképzési és Felnőttképzési Intézet  
1085 Budapest, Baross u. 52.  
Telefon: (1) 210-1065, Fax: (1) 210-1063

Felelős kiadó:  
Nagy László főigazgató