

Analytické metody

Kvalitativní stanovení= zjištění přítomnosti látek (co?)

Kvantitativní stanovení = zjištění množství látek (kolik?)

Validace analytických metod

Validace - prokázání toho, že použitý postup je vhodný pro zamýšlené použití. Kritický je výběr validačních parametrů - základní kritérium jak získat dostatek údajů, aby bylo možno posoudit, zda metoda či systém, jsou vhodné pro zamýšlený účel.

Kalibrace – postup, kterým se navazuje měřidlo na státní etalony. Jedná se o určení vztahu mezi výstupní a vstupní veličinou, platného pro měřicí systém.

Validace

- ✓ potvrzení prostřednictvím skutečných pozorování, měření a zkoušení, že **požadavky na zamýšlené použití nebo aplikaci jsou splněny**
- ✓ zahrnuje sérii experimentů, jejich matematicko-statistické zpracování které prokáže při opakovaném použití reprodukovatelné výsledky
- ✓ je třeba přesně definovat podmínky, za kterých je metoda použitelná

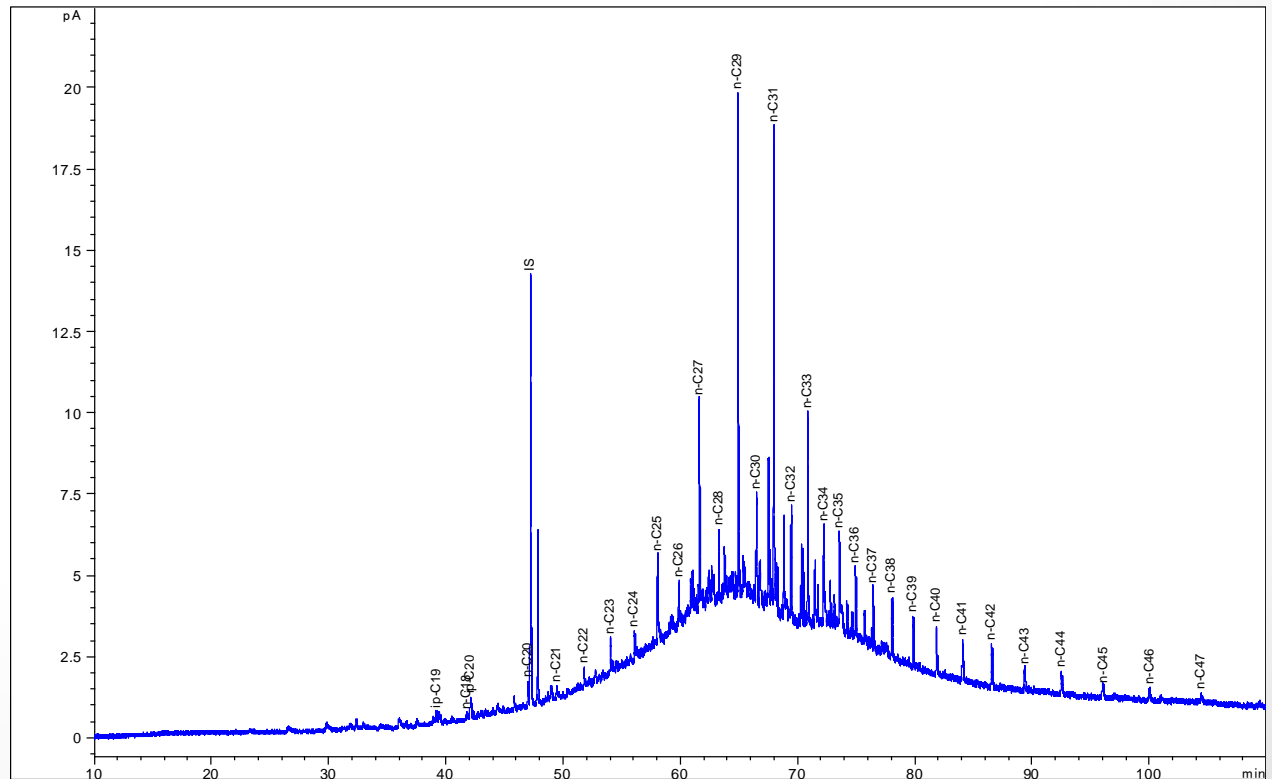
pravidla validace

- validovat celou metodu
- validovat celý rozsah koncentrací
- validovat v rozsahu všech uvažovaných matric

Kvantitativní analýza

Metoda interního standardu (IS)

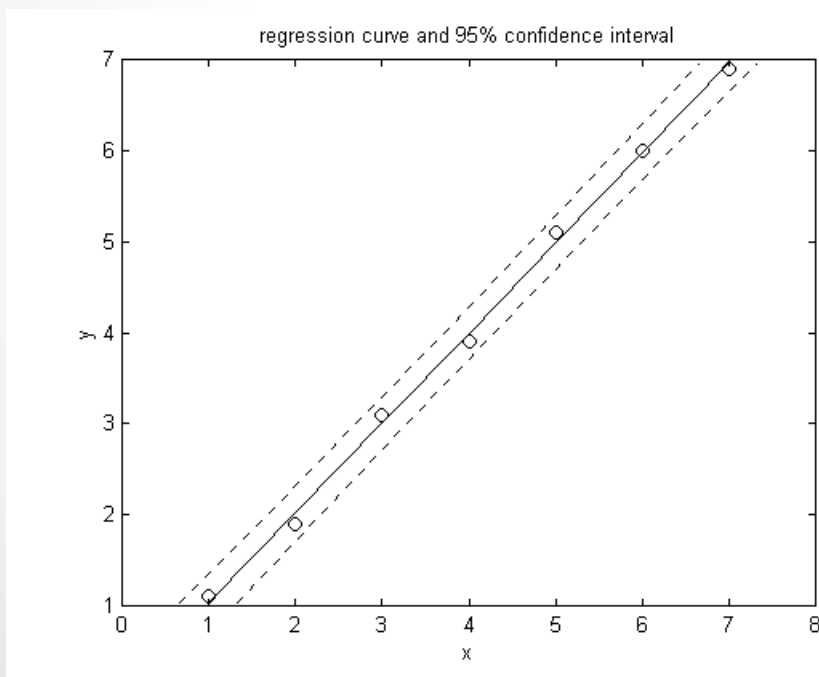
IS = látka, která se ve analyzovaném vzorku nevyskytuje. Znamé množství IS se přidá do vzorku. Podle poměrného zastoupení IS se stanoví obsah požadovaných složek.



Kvantitativní analýza

Metoda kalibrační přímky

- připravíme sadu vzorků o známém složení, stanovíme závislost odezvy na koncentraci standardu v předpokládaném rozmezí ve vzorku.



Kalibrační přímka s 95% intervalem spolehlivosti

Citlivost = směrnice kalibrační přímky. Je-li citlivost závislá na matrici, nepostačuje kalibrace na čisté látky.

Podíl změny odezvy měřicího zařízení a odpovídající změny podnětu.

Linearita (Linearity)

schopnost metody poskytnout výsledky zkoušky přímo úměrné koncentraci analytu.

Je zjišťována analýzou vzorků s koncentracemi analytu, které pokrývají deklarovaný rozsah metody.

Rozsah (Range)

rozsah mezi mezí stanovitelnosti (LOQ) a mezí linearity (LOL)

Oblast v níž metoda poskytuje použitelné výsledky. Metody mají obvykle rozsahy v rozmezí dvou řádů. Některé metody však mají rozsah v hodnotách pěti i šesti řádů.

Pracovní rozsah je obecně rozsáhlejší než lineární rozsah. Aby byla metoda účinná, nemusí být vztah mezi odezvou a koncentrací naprosto lineární. Použijí se pak nelineární regresní metody.

Mez detekce = MD, LOD – Limit od detection

nejmenší množství složky ve vzorku, které lze stanovit

signál statisticky významně odlišný od šumu.

Opakované měření slepého vzorku - hodnoty oscilující kolem nuly = **šum**.

Měření vzorku za stejných podmínek - signál S , musí dostatečně převyšovat šum.

Mez stanovitelnosti - LOQ (Limit of quantification)

nejnižší množství analytu ve vzorku, které může být stanoveno jako exaktní hodnota s předem zadanou nejistotou.

Rozsah (Range)

rozsah mezi mezí stanovitelnosti (LOQ) a mezí linearity (LOL)

Oblast v níž metoda poskytuje použitelné výsledky. Metody mají obvykle rozsahy v rozmezí dvou řádů. Některé metody však mají rozsah v hodnotách pěti i šesti řádů.

Pracovní rozsah je obecně rozsáhlejší než lineární rozsah. Aby byla metoda účinná, nemusí být vztah mezi odezvou a koncentrací naprosto lineární. Použijí se pak nelineární regresní metody.

Výtěžnost (recovery)

- je podíl rozdílu mezi údaji měřicího systému při měření vzorku se známým přidaným množstvím analytu a vzorku bez přídavku
- udává míru schopnosti měřicí metody (postupu) postihnout měřeným signálem veškerý analyt přítomný ve vzorku
- je mírou účinnosti metody

Reprodukovatelnost (Reproducibility):

Přesnost za podmínek reprodukovatelnosti. Vyjadřuje těsnost souhlasu mezi výsledky měření stejného analytu ve vzorcích stejného materiálu, kdy jsou jednotlivá měření prováděna za různých podmínek (pracovník, přístroj, místo, podmínky, čas, avšak stejná metoda). Okružák

Mez reprodukovatelnosti (Reproducibility limit) – Hodnota, o níž lze s pravděpodobností 95 % předpokládat, že pod ní bude ležet nebo jí bude rovna absolutní hodnota rozdílu mezi dvěma výsledky zkoušek (měření), které byly získány za podmínek reprodukovatelnosti.

Regulační diagram: je nástroj statistické regulace procesu (SPC z anglického Statistic Process Control)

graf, který se používá ke znázornění změn procesu resp. jeho klíčové metriky v průběhu času.

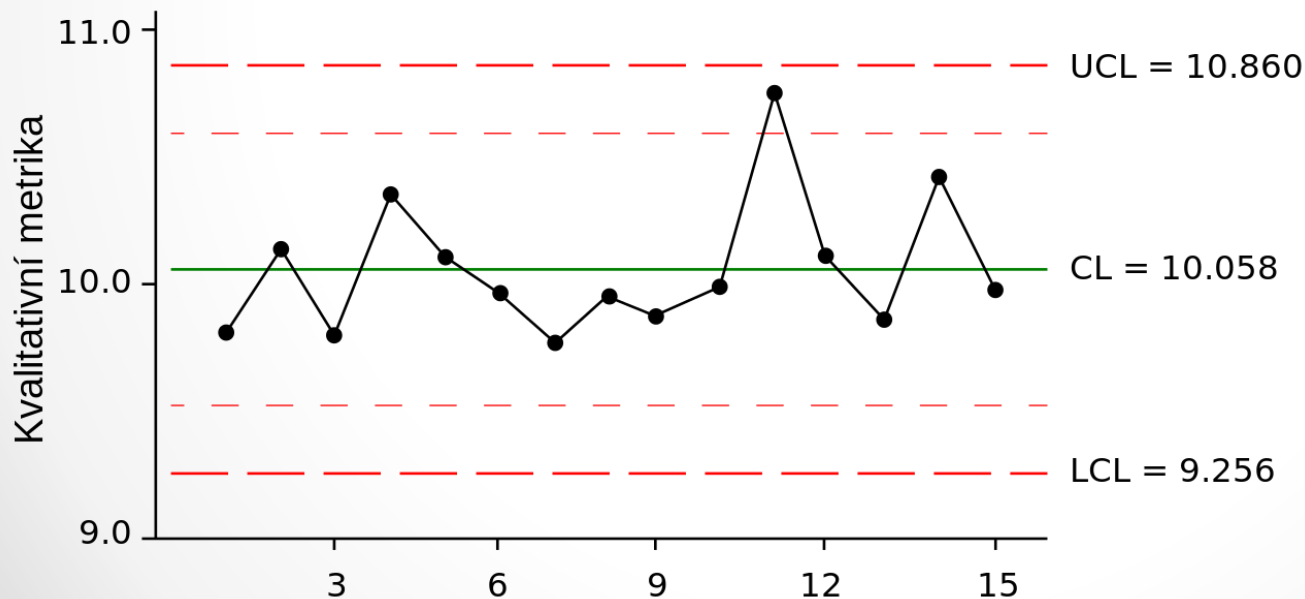
Regulační diagram má vždy označenu střední hodnotu (*CL - Central Line*) a horní a dolní regulační mez (*UCL – Upper Control Line* a *LCL – Lower Control Line*), tzv. akční meze, které jsou určeny buď z historických dat, nebo jsou cílovou hodnotou určenou předpisem. Z časového průběhu diagramu je možné udělat závěr zda je chování procesu či metriky regulované, nebo zda je nepředvídatelné (mimo kontrolu).

IŠIKAWA, Kaoru. *Introduction to Quality Control*. 1. vyd. Tokyo : 3A Corp, 1990. ISBN 9784906224616. OCLC 23372992. S. 98.

Nancy R. Tague. *Seven Basic Quality Tools* [online]. Milwaukee, Wisconsin: American Society for Quality, [cit. 2010-02-05]. (The Quality Toolbox.) S. 15.

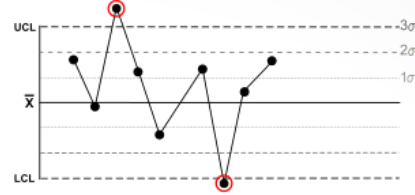
Regulační diagram:

Regulační diagramy tak mohou být použity například ke kontrole stability procesu, tedy zjistit zda proces funguje jako stabilní systém s náhodnými vlivy působícími v malém rozsahu (systém s inherentní variabilitou) označovaný též jako proces ve „statisticky zvládnutém stavu“, případně zda dochází ke zlepšení či zhoršení tohoto stavu. Regulační diagram poskytuje uživatelům on-line pohled na chování procesu.

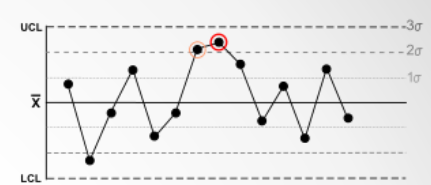


Regulační diagram:

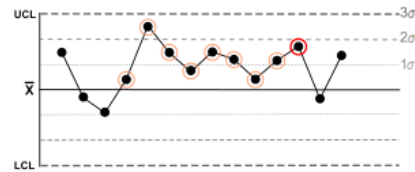
Rule 1: One point is more than 3 standard deviations from the mean



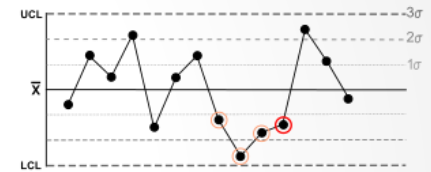
Rule 5: Two (or three) out of three points in a row are more than 2 standard deviations from the mean in the same direction



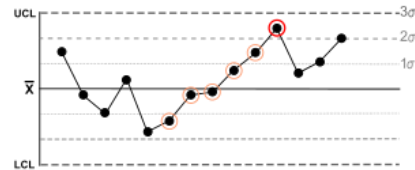
Rule 2: Nine (or more) points in a row are on the same side of the mean



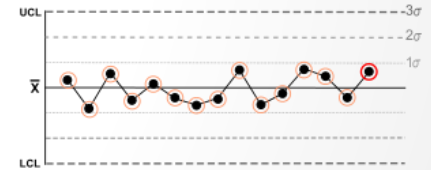
Rule 6: Four (or five) out of five points in a row are more than 1 standard deviation from the mean in the same direction



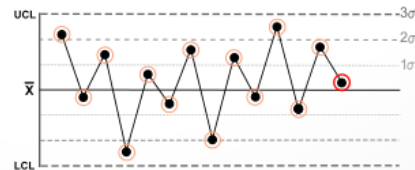
Rule 3: Six (or more) points in a row are continually increasing (or decreasing)



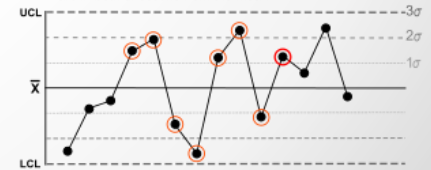
Rule 7: Fifteen points in a row are all within 1 standard deviation of the mean on either side of the mean



Rule 4: Fourteen (or more) points in a row alternate in direction, increasing then decreasing



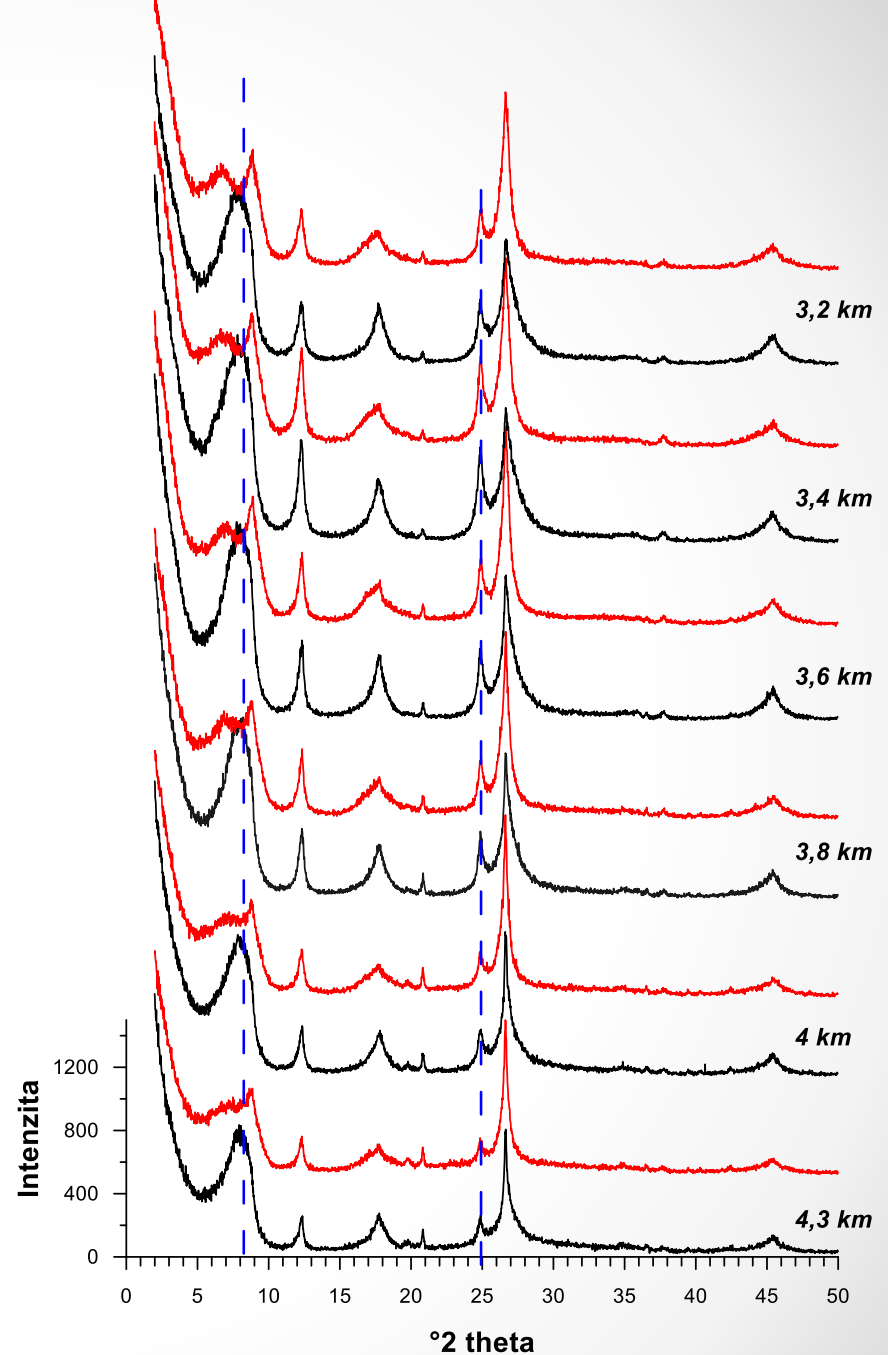
Rule 8: Eight points in a row exist with none within 1 standard deviation of the mean and the points are in both directions from the mean



http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Poster_-_Control_Charts_for_Nelson_Rules.svg

Selektivita (Selectivity)

- udává rozsah, do kterého může být jednotlivý analyt stanoven v komplexní směsi, aniž by došlo k interferenci s ostatními složkami ve směsi. O metodě, která je naprosto selektivní pro analyt nebo skupinu analytů, říkáme, že je specifická.



Robustnost (Robustness)

- míra kapacity zůstat netečný vůči malým, ale záměrným změnám parametrů metody a poskytuje indikaci o jeho spolehlivosti během obvyklého používání.

Změna podmínek může nastat pro případ mezilaboratorních zkoušek (jiná laboratoř, analytik, instrument) nebo změnou podmínek v jedné laboratoři (teplota, koncentrace, doba extrakce).

Porovnání s referenčním materiálem

- materiál musí být dostupný, musí mít deklarovanou koncentraci a danou směrodatnou odchylku
- Opakovaně se analyzuje 6-10x
- Vypočte se směrodatná odchylka a průměrná hodnota
- Porovnáme s deklarovanými hodnotami
- Pro validaci správnosti metody je třeba použít tolik referenčních materiálů aby se pokryl celá koncentrační rozsah a všechny matrice, na které se metoda používá.

Certifikovaný referenční materiál (CRM - Certified Reference Material, v USA SRM): Referenční materiál doprovázený dokumentem vydaným způsobilou osobou a poskytující jednu nebo více specifikovaných hodnot vlastnosti s přidruženými nejistotami a návaznostmi s použitím platných postupů.

Analýza hornin, zemin

- stanovení organických sloučenin
- stanovení anorganických sloučenin

Specifické problémy environmentálních analýz

- nízká homogenita vzorků
- nízká stabilita vzorků
- hodně typů matrice
- široké spektrum koncentrací
- monitorování na hranici detekčních limitů
- rizika sekundárních kontaminací
- vysoká finanční náročnost

Chemická analýza geomateriálů anorganická

- Stanovení hlavních a vedlejších prvků (silikátová analýza)
- Stanovení stopových prvků
- Stanovení izotopových poměrů stabilních i radiogenních izotopů

Pevný vzorek je nutné upravit (nábrus, tableta atp.)
případně převést do roztoku mineralizací (rozkladem)



Chemická analýza organická

Extrakce - cílem je přemístit analyt do chemické fáze vhodné pro analýzu, při odstranění interferujících složek a při dosažení vhodné koncentrace

- volba rozpouštědlanejlépe rozpouštějící analyt, volba z manuálu nebo zkušenosti

Rozpouštědla

Pentan

Diethylether

Ethylacetát

Benzen

Propanol

Nitromethan

Acetonitril

Methanol

Extrakční techniky:

- solvent extrakce
- liquid-liquid extrakce
- solid phase extrakce a mikroextrakce
- semipermeable membrane separation
- head space analysis

Extrakce

- rozrušování nebo částečný rozklad vzorku (matrice) při extrakci (nebo před)
- selektivita extrakce – při dobré extrakci analytu by se balastní látky měly extrahovat co nejméně
- volba teploty a časového intervalu extrakce
- extrakce v inertní atmosféře, ultrazvukové lázni, za varu, třepáním