



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Έλεγχος και Διασφάλιση Ποιότητας - Διαπίστευση

Ενότητα 6: Πιστοποιημένα υλικά αναφοράς
Εξωτερικός έλεγχος ποιότητας

Θωμαΐδης Νικόλαος

Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

- Ορθότητα:
 - Υλικά αναφοράς: Σύγκριση της πειραματικής τιμής με την «αληθή» τιμή μετά από ανάλυση ($n=10$) λευκού δείγματος αντιδραστηρίων και του υλικού αναφοράς με την υπό αξιολόγηση μέθοδο (Χρήση t-test)



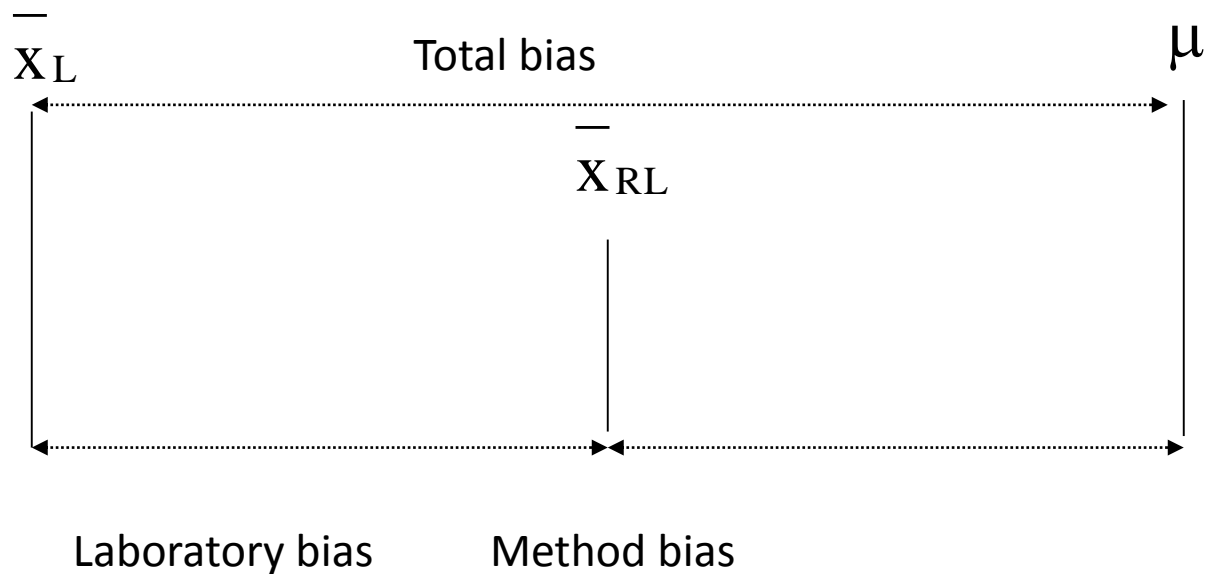
ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

- Ορθότητα:
 - Σύγκριση των αποτελεσμάτων ανάλυσης (n=10) λευκού δείγματος και υλικού αναφοράς ή αγνώστου δείγματος με την υπό αξιολόγηση μέθοδο και μια ανεξάρτητη πρότυπη μέθοδο (Χρήση t-test)
 - Εκφράζεται ως **ανάκτηση: (100 X_L / μ)**



ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

- Συστηματικά σφάλματα:
 - Της μεθόδου (method bias)
 - Του εργαστηρίου (laboratory bias)



ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

- Υλικά Αναφοράς:
 - Καθαρές ουσίες
 - Πρότυπα διαλύματα – πρότυπα αέρια μίγματα
 - Υλικά αναφοράς μητρικού υλικού, με πιστοποιημένη χημική σύνθεση
 - Φυσικοχημικά υλικά αναφοράς, με πιστοποιημένες φυσικές ιδιότητες



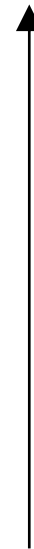
ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

- Υλικά Αναφοράς: Επίτευξη ιχνηλασιμότητας

Πρωτογενή RMs

Δευτερογενή RMs

In-house ή RMs εργασίας

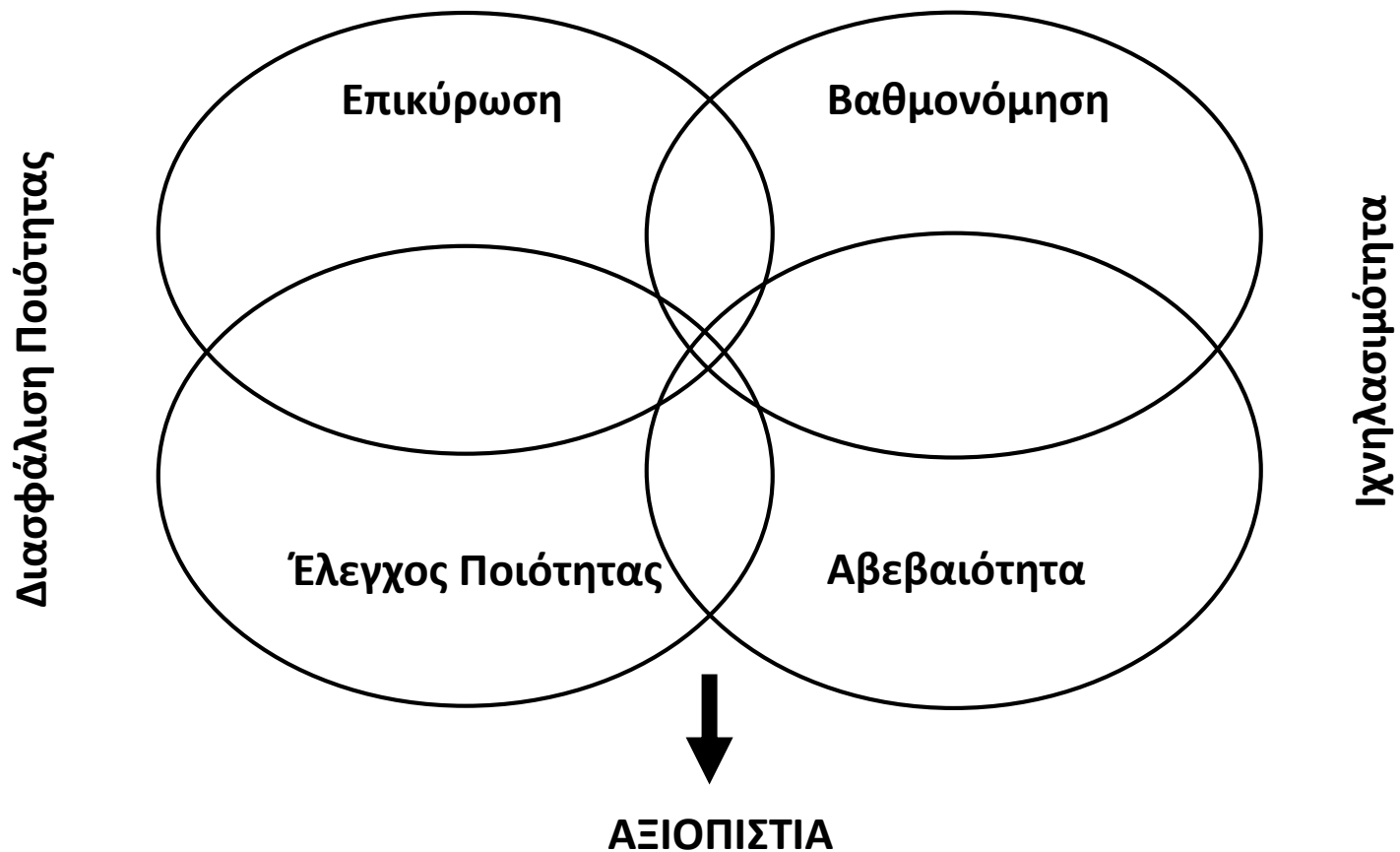


Μείωση
Αβεβαιότητας



ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

- Υλικά Αναφοράς:



ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

- Υλικά Αναφοράς:
 - Αναλύτης
 - Μητρικό υλικό
 - Δήλωση αβεβαιότητας
 - Περιεκτικότητα
 - Μέγεθος υλικού
 - Ομοιογένεια και σταθερότητα
 - Διαδικασία πιστοποίησης και τεκμηρίωση



ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

- **Ανάκτηση:**

Αναλύονται 6 φορές μη εμβολιασμένα δείγματα και εμβολιασμένα με τον αναλύτη δείγματα σε διάφορες συγκεντρώσεις

$$\text{Ανάκτηση (\%)} = 100(C_1 - C_2) / C_3$$

C_1 : συγκέντρωση εμβολιασμένου δείγματος

C_2 : συγκέντρωση μη εμβολιασμένου δείγματος

C_3 : συγκέντρωση εμβολιασμού



ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

Ανάκτηση – Τι είδους ουσίες προσθέτουμε?

- Τον αναλύτη (spiking)
- Ισοτοπικά τροποποιημένο αναλύτη (isotope dilution)
- Υποκατάστατο του αναλύτη (surrogate recovery)
- Εσωτερικό πρότυπο (internal standard).



ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

Ανάκτηση-ΠΡΟΣΟΧΗ:

- Θα πρέπει η ουσία που προσθέτουμε να συμπεριφέρεται με τον ίδιο τρόπο όπως ο γηγενής αναλύτης στο δείγμα και να είναι σε ισορροπία με το μητρικό υλικό
 - ✓ Μέταλλα μετά από χώνευση του δείγματος
 - ✗ Οργανικές ουσίες...???
- **Αρνητικό** ή θετικό συστηματικό σφάλμα (αν γίνει διόρθωση ως προς την ανάκτηση)!



ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

Ανάκτηση-ΠΡΟΣΟΧΗ:

- Όταν οι μήτρες των δειγμάτων δεν ταιριάζουν, π.χ. Προσδιορισμός σορβικού οξέος σε αναψυκτικά, χυμούς, σνακς... Η ανάκτηση που προσδιορίζουμε στη μία μήτρα να μην είναι κατ' ανάγκη ίδια και στην άλλη.
- Ακόμη και σε παρόμοια δείγματα μπορεί να έχουμε διαφορετική συμπεριφορά.



ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

Ανάκτηση-ΠΡΟΣΟΧΗ:

- Η ανάκτηση μπορεί να επηρεάζεται από τη συγκέντρωση του αναλύτη στο δείγμα. Συνήθως σε χαμηλές περιεκτικότητες έχουμε μικρότερη ανάκτηση (ισχυρότερη σύνδεση η προσρόφηση στη μήτρα του δείγματος).
Πειράματα ανάκτησης σε διαφορετικά επίπεδα.



ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

Ανάκτηση-Διόρθωση ή όχι..???

✓ **ΝΑΙ** διότι:

- Σκοπός μας είναι ο προσδιορισμός της «αληθούς» τιμής με δηλωμένη αβεβαιότητα. Γι' αυτό οι χαμηλές ανακτήσεις πρέπει να διορθώνονται
- Αποτελέσματα με αδιόρθωτα αρνητικά συστηματικά σφάλματα δεν είναι παγκοσμίως συγκρίσιμα και δεν επιδέχονται αμοιβαία αναγνώριση
- Υπάρχουν αποδεκτές μέθοδοι διόρθωσης (ισοτοπική αραίωση, χρήση εσωτερικού προτύπου)
- Η u ή u_c σχετική με την ανάκτηση μπορεί να εκτιμηθεί και συνυπολογίζεται στη συνδυασμένη αβεβαιότητα



ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ

Ανάκτηση-Διόρθωση ή όχι...???

× **Όχι διότι:**

- Οι ανακτήσεις είναι συνήθως μεγαλύτερες, άρα το αποτέλεσμα θα έχει αρνητικό συστηματικό σφάλμα
- Οι συντελεστές διόρθωσης μπορεί να διαφέρουν από μήτρα σε μήτρα και από δείγμα σε δείγμα
- Η ανάκτηση έχει συνήθως μεγάλη αβεβαιότητα, η οποία θα αυξάνει και την αβεβαιότητα του τελικού διορθωμένου αποτελέσματος. Μικρές αποκλίσεις στην ανάκτηση θα αυξάνουν και τα τυχαία σφάλματα
- MRLs βασισμένα σε αδιόρθωτα αποτελέσματα



ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

Ένας από τους καλύτερους τρόπους να παρακολουθεί ένα εργαστήριο την απόδοση του:

❖ Διεργαστηριακές Συγκρίσεις (ILC):

✓ *Επικύρωση Μεθόδων*

✓ *Χαρακτηρισμός υλικών αναφοράς*

✓ *Αξιολόγηση της επίδοσης του εργαστηρίου σε συγκεκριμένη μέθοδο*

❖ Σχήματα δοκιμών ικανότητας (PTS)



ΕΞΩΤΕΡΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ

- Αξιολόγηση αποτελεσμάτων:
 - Καθορισμός της Εκτιμήτριας Τιμής (Assigned Value): μ , σ (πρότυπα εργ., CRMs, συμφωνία)
 - Βαθμολογία – z-score:

$$z = (x - \mu) / \sigma$$

$|z| \leq 2$ → Ικανοποιητικό

$2 < |z| < 3$ → Αμφισβητήσιμο

$|z| > 3$ → Μη ικανοποιητικό

$|z| > 6$ → Εκτός ελέγχου



Διεργαστηριακές συγκρίσεις ή δοκιμές ικανότητας

Επιλογή διεργαστηριακού σχήματος

- Επαρκής περιγραφή του σχήματος, του σκοπού και της διαδικασίας (ομοιογένεια δείγματος, επίπεδα συγκεντρώσεων, τεκμηριωμένη δυνατότητα επιλογής διαφορετικής μεθοδολογίας/οργανολογίας, σταθερότητα, συνθήκες φύλαξης)



Διεργαστηριακές συγκρίσεις ή δοκιμές ικανότητας

- Επαρκής υποστήριξη (οργάνωση, αποστολή, τεχνική και στατιστική υποστήριξη)
- Τήρηση εμπιστευτικότητας
- Επικοινωνία των συμμετεχόντων (συναντήσεις εργασίας, συσκέψεις)
- Διαδικασία υπολογισμού αβεβαιότητας



Διεργαστηριακές συγκρίσεις ή δοκιμές ικανότητας

- Διαδικασίες αποδοχής από μέρους του διοργανωτή παραπόνων και λήψη διορθωτικών ενεργειών.
- Σύστημα Ποιότητας: Απαιτήσεις ISO Guide 43 και ILAC Guide G13
- Διαδικασία αξιολόγησης PTS και ILC
EPTIS (2000): Quality characteristics for PTS in testing



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΠΗΓΕΣ

- EURACHEM Guide “The fitness for purpose of Analytical Methods” 1998
- IUPAC “Harmonized guidelines for the use of Recovery information in Analytical measurement” 1999
- EURACHEN “The selection and use of Reference Materials – A basic guide for Laboratories and Accreditation Bodies” 2002
- EURACHEM/CITAC “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements” 2000
(www.eurachem.bam.de)
- EC, Απόφαση 2002/657/ΕΚ, Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, L221/8, 17.8.2002



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΠΗΓΕΣ

ΒΙΒΛΙΑ:

- Barwick, Burke, Lawn, Roper, Walker ‘Applications of reference Materials in Analytical Chemistry’, VAM, RSC, 2001
- Fajgelj, Ambrus, “Principles and Practices of Method Validation” RSC, 2000
- Parkany M. “The use of recovery factors in trace analysis”, RSC, 1996
- R. Wood, A. Nilsson, H Wallin “Quality in the Food Analysis Laboratory”, RSC, 1998



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ - ΠΗΓΕΣ

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ:

- Accreditation and Quality Assurance
(Springer-Verlag: <http://springerlink.metapress.com/>)
- Analytica Chimica Acta
(Elsevier: www.sciencedirect.com)



Τέλος

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Έχουν προηγηθεί οι κάτωθι εκδόσεις:

- Έκδοση διαθέσιμη [εδώ](#).



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Θωμαΐδης Νικόλαος 2015. Θωμαΐδης Νικόλαος. «Έλεγχος και Διασφάλιση Ποιότητας - Διαπίστευση». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM102/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

