

Editor: Zbyněk Plzák (plzak@iic.cas.cz)

Uvádění a hodnocení výsledků v okolí meze detekce

Charakterizace detekční schopnosti analytické měřicí metody je jedním z důležitých znaků analytického měřicího systému, zejména pro stanovení nízkých hodnot. Jak jsme uvedli v Metodickém listu 7, přístup podle IUPAC a ISO poskytuje tři mezní hodnoty - kritickou úroveň (mez slepého pokusu, blanku), mez detekce a mez stanovitelnosti. Tento metodický list shrnuje, jak se tyto mezní hodnoty mohou používat při uvádění výsledků měření.

K charakterizaci detekčních schopností se doporučuje používat postup podle IUPAC a ISO [1], který poskytuje tři mezní hodnoty pro potřebu tří základních úkolů:

- hodnotu **kritické úrovně** x_C (v oblasti laboratorní medicíny nazývanou **mezní hodnotou slepého pokusu, blanku**) pro posouzení, zdali experimentální výsledek indikuje přítomnost či nepřítomnost analytu,
- hodnotu **meze detekce** x_D k určení detekčního potenciálu chemického měřicího procesu (jen vzorek s takovým skutečným obsahem analytu a vyšším lze na požadované konfidenční úrovni opakovaně detekovat jako pozitivní) a
- hodnotu **meze stanovitelnosti** x_Q k určení kvantifikačního potenciálu chemického měřicího procesu a pravidla k definování dolní meze pracovního rozsahu.

Možné využití stanovených hodnot meze stanovitelnosti, meze detekce a kritické úrovně, pro případ uvádění výsledku měření koncentrace x shrnuje následující tabulka [2,3].

Výsledek	Uvádí se
$x \geq x_Q$	číselný údaj a odhad nejistoty (konfidenční interval)
$x_D \leq x < x_Q$	a) detekováno, koncentrace $< x_Q$ nebo b) uvedení výsledku měření s upozorněním na pravděpodobně výrazně vyšší odhad nejistoty
$x_C < x < x_D$	detekováno, koncentrace $< x_Q$
$x \leq x_C$	nedetekováno, koncentrace $< x_D$

Pokud chce laboratoř uvádět pouze kvantitativní výsledky nebo uvádět výsledky ve formě „méně než“ doporučuje se tato jednodušší alternativa [2,3]:

Výsledek	Uvádí se
$x \geq x_Q$	číselný údaj a odhad nejistoty (konfidenční interval)
$x_C < x < x_Q$	koncentrace $< x_Q$ nebo detekováno
$x \leq x_C$	koncentrace $< x_D$ nebo nedetekováno

Uvádění výsledků měření nízkých hodnot obsahu, množství (koncentrací), zejména údajů pod mezí detekce x_D není dosud v praxi jednotné. Určující by mělo být jejich další použití, kde zejména pouhá nenumerná klasifikace výsledku činí při dalším statistickém zpracování potíže. Z hlediska informační obsažnosti se lze v praxi setkat s několika přístupy:

- „nedetekováno“ (výsledek měření není průkazný) je nejhorší variantou, protože neobsahuje žádnou informaci a činí problémy při srovnání výsledků s jinou laboratoří a následněm

statistickém zpracování.

- „méně než x_D “ je též problematické, protože opět neumožňuje zahrnout naměřenou hodnotu do statistického zpracování údajů měření.
- aby bylo možné vypočítat statistické charakteristiky měřeného souboru dat jako např. průměrnou hodnotu a směrodatnou odchylku jsou údaje pod mezí detekce x_D nahrazovány numerickou hodnotou např. nulou, hodnotou meze detekce nebo kritické úrovně ev. jejich polovinou nebo zvoleným velmi malým číslem.
- **uvedení naměřené hodnoty spolu s odhadem její nejistoty měření. Tato varianta je optimální a poskytuje maximum informací.**

V literatuře jsou popsány různé způsoby řešení jak uvádět údaje pod mezí detekce x_D a jak provádět úpravy výsledků. Pragmaticky se tímto problémem zabývají doporučení Analytical Methods Committee [3,4]. Ty zdůrazňují zejména nutnost odlišení záznamu výsledků měření a uvádění výsledků. Záznam výsledků měření by měl poskytovat reálný obraz o tom, co bylo naměřeno, včetně výsledků pod mezí detekce a negativních výsledků, pokud je daná instrumentace umožňuje. Tyto záznamy by se měly v laboratoři uchovávat spolu s odhadem nejistoty měření. Pro způsob uvádění výsledků by měla být určující dohoda se zákazníkem zejména to, zda zákazník požaduje „surová“ naměřená data pro další statistické zpracování nebo chce činit závěr o odhadu skutečné hodnoty obsahu (koncentrace analytu ve zkoušeném materiálu). Jestliže má skutečná koncentrace analytu své přirozené meze (např. 0 nebo 100 %) je nutno při uvádění upravovat někdy jak vypočtený konfidenční interval nebo rozšířenou nejistotu tak i výjimečně v některých případech naměřený výsledek [4]. O způsobu těchto úprav by měla též existovat dohoda se zákazníkem.

Zpracovali: Z. Plzák a
D. Milde

Znění Metodického listu prošlo v roce 2018 revizí. Verze z roku 2011 je nadále platná, byl aktualizován jen odkaz 2 a provedeny drobné terminologické úpravy.

Literatura

1. Metodický list EURACHEM-ČR č. 7 a odkazy tamtéž. Eurachem-ČR 2011 www.eurachem.cz.
2. EP17 Protocols for determination of limits of detection and limits of quantitation; approved guideline. 2nd Edition. Clinical Laboratory Standard Institute (USA) 2012, <http://www.clsi.org>.
3. AMC Technical Brief No. 5: What should be done with results below the detection limit? Mentioning the unmentionable. Analytical Methods Committee, Royal Society of Chemistry 2001. <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp>
4. AMC Technical Brief No. 26A: Measurement uncertainty and confidence intervals near natural limits. Analytical Methods Committee, Royal Society of Chemistry 2001. <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp>