

## PROBLEM WYZNACZANIA NIEPEWNOŚCI WYNIKÓW BADAŃ, DLA KTÓRYCH NDS JEST SUMĄ STĘŻEŃ KILKU SUBSTANCJI

NA PRZYKŁADZIE RCS Z UWZGLĘDNIENIEM WYNIKÓW < LOQ

**Jerzy Sternal**

EKOANALITYKA JERZY STERNAL, LESZNO  
23.09.2021 r.



## Wprowadzenie

Założenia dla przykładów i przyjęte symbole



### Założenia i przyjęte symbole:

**RCS** – (ang. *Respirable crystalline silica*) respirabilna krystaliczna krzemionka

**LOQ<sub>kw</sub>** – LOQ dla kwarcu = 10 µg względna niepewność rozszerzona  $U_{kw} = 12\%$  (dla  $k = 2$  i  $P = 95\%$ )

**LOQ<sub>kr</sub>** – LOQ dla krystobalitu = 10 µg względna niepewność rozszerzona  $U_{kr} = 12\%$  (dla  $k = 2$  i  $P = 95\%$ )

**Z<sub>kw</sub>** – zawartość kwarcu w analizowanej próbce

**Z<sub>kr</sub>** – zawartość krystobalitu w analizowanej próbce

**a - , a +** – dolna i górna granica przedziału zmiennej rozkładu prostokątnego

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### W czym problem?



Jeśli do oceny narażenia (tj. porównania z wartością NDS) potrzebny jest wynik oznaczenia jednego analitu, to sprawa jest względnie prosta, wynik  $< LOQ$  będzie charakteryzował się zgodnie z ustalonymi w toku walidacji cechami - prawdopodobieństwem  $P = 95\%$ .

Jeśli natomiast do oceny narażenia potrzebna jest suma wyników oznaczeń różnych substancji, z których jedna lub więcej występuje w zawartości (stężeniu)  $< LOQ$  - sprawa się komplikuje, gdyż nie wiadomo jaką wartość przyjąć do obliczeń tej sumy:

- czy zero?
- czy LOQ?
- czy może inną wartość, jaką?

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### Propozycja rozwiązania



#### Propozycja rozwiązania na najprostszym przykładzie dwóch analitów: kwarcu i krystobalitu

Zgodnie z obowiązującym stanem prawnym ocena narażenia na respirabilną krystaliczną krzemionkę (RCS – ang. *Respirable crystalline silica*) w Polsce dokonywana jest w oparciu o sumę stężeń kwarcu i krystobalitu w powietrzu otaczającym stanowisko pracy.

Ponieważ obydwa te anality oznaczane są oddzielnie, więc przed porównaniem z wartością dopuszczalną istnieje konieczność dodania wyników tych dwóch oznaczeń.

W dalszej części zaproponuję sposób realizacji takiego sumowania, w zależności od wartości uzyskanych wyników.

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### Propozycja rozwiązania



#### 1. Oszacowanie wartości wyniku < LOQ

Co to znaczy, że wynik badania zawartości np. krystobalitu  $Z_{kr} < LOQ$ ?

Oznacza to, że ta zawartość może przyjąć każdą wartość z przedziału:

$$Z_{kr} \in (0; LOQ)$$

Przyjmując dla uproszczenia, że w przypadku zawartości  $Z < LOQ$  nie posiadamy o wartości  $Z$  żadnej innej wiedzy prócz tej nierówności i znajomości granic przedziału ...

- co w rutynowych badaniach jest najczęstszym podejściem - nie zastanawiamy się bowiem jaka bardziej dokładna wartość wyniku < LOQ jest najbardziej prawdopodobna -

to takie sformułowanie spełnia definicją rozkładu prostokątnego, o którym mowa m.in. w:

**EA-4/02 M, Wyznaczanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu, EA 2013**

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### Propozycja rozwiązania



#### 1. Oszacowanie wartości wyniku < LOQ c.d.

**Wg EA-4/02 M** "Wyznaczanie niepewności pomiaru przy wzorcowaniu" p. 3.3.2.c:  
*"jeżeli dla wartości wielkości  $X_i$  można oszacować jedynie jej górną granicę  $a_+$  i dolną granicę  $a_-$  (granice te są odległe o  $2 \cdot a$  - wyjaśnienie moje), to dla zmienności wielkości wejściowej  $X_i$  w przedziale pomiędzy obu wartościami granicznymi należy przyjąć stały rozkład prawdopodobieństwa (rozkład prostokątny)."*

Jako estymatę wielkości wejściowej przyjmuje się w tym rozkładzie:

$$Z = 0.5 \cdot (a_- + a_+)$$

natomiast jej wariancja wynosi:

$$u^2 = a^2/3, \text{ a więc } u = a / \sqrt{3}$$

Jest to niepewność typu B (inna niż wyliczona z analizy statystycznej serii wyników).

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### Propozycja rozwiązania



#### 1. Oszacowanie wartości wyniku < LOQ c.d.

Przyjęcie powyższego założenia o zastosowaniu rozkładu prostokątnego dla rozwiązania przedmiotowego problemu pozwala na:

- ✓ Oszacowanie wartości wyników < LOQ
- ✓ Oszacowanie niepewności wyników < LOQ

- a więc umożliwia uzyskanie wszystkich danych niezbędnych do obliczenia sumy dwóch lub większej liczby wyników oznaczeń o wartościach < LOQ i jej niepewności.

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### Propozycja rozwiązania



#### 1. Oszacowanie wartości wyniku < LOQ c.d.

Jeśli więc zawartość analitu  $Z < LOQ$ , to wyniesie ona:

$$Z = (a_{-} + a_{+}) / 2 = (0 + LOQ) / 2 = LOQ / 2$$

Podstawiając podane na wstępie przykładowe wartości walidacyjne dla krystobalitu w przypadku jego zawartości < LOQ przyjąć należy:

$$Z_{kr} = LOQ_{kr} / 2 = 10 \mu\text{g} / 2 = 5 \mu\text{g}$$

i tak samo dla kwarcu, jeśli jego zawartość  $Z_{kw} < LOQ$ :

$$Z_{kw} = LOQ_{kw} / 2 = 10 \mu\text{g} / 2 = 5 \mu\text{g}$$

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### Propozycja rozwiązania



#### 2. Oszacowanie niepewności wyniku < LOQ

##### 2.1. Niepewność standardowa dla rozkładu prostokątnego wg wzoru 3.8 w EA-4/02M:

$$u_B = a / \sqrt{3}$$

a ponieważ:  $a = LOQ / 2$

to:  $u_B = LOQ / (2 * \sqrt{3})$

##### 2.2. Współczynnik rozszerzenia

Wg EA-4/02M dla rozkładów prostokątnych i dla prawdopodobieństwa  $p = 95\%$  - współczynnik rozszerzenia wynosi  $k = 1.65$ , co wynika z wyliczenia:

$$k_{0.95} = p * \sqrt{3} = 0.95 * \sqrt{3} = 0.95 * 1.732 = 1.645 \approx 1.65$$

- gdzie  $p$  jest prawdopodobieństwem w postaci liczby dziesiętnej

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### Propozycja rozwiązania



##### 2.3. Niepewność rozszerzona wyniku < LOQ jest iloczynem współczynnika rozszerzenia

$k_{0.95}$  i niepewności standardowej  $u_B$ , a więc:

$$U = k_{0.95} * u_B = (p * \sqrt{3}) * (a / \sqrt{3}) = p * a = 0.95 * LOQ / 2 = 0.475 * LOQ \approx 0.5 * LOQ$$

(dla  $k = 1.65$  i  $P = 95\%$ )

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### Propozycja rozwiązania



#### 2.3. Niepewność rozszerzona wyniku < LOQ c.d.

Podstawiając przykładowe wyniki walidacji dla kwarcu:

$$U_{kw < LOQ} = 0.5 * LOQ_{kw} = 5.0 \mu g$$

lub w wartościach względnych, %:

$$U_{kw < LOQ} = (0.95 * LOQ / 2) / (LOQ / 2 * 100 \%) = 95 \% \approx 100 \%$$

i tak samo dla krystalobalitu:

$$U_{kr < LOQ} = 0.5 * LOQ_{kr} = 5.0 \mu g$$

lub w wartościach względnych, %:

$$U_{kr < LOQ} = (0.95 * LOQ / 2) / (LOQ / 2 * 100 \%) = 95 \% \approx 100 \%$$

Zaokrąglono wartość niepewności z 95% do 100% korzystając z prawa do zaokrąglania wyników niepewności w górę kierując się dążeniem do uproszczenia kalkulacji niepewności wyników oznaczeń < LOQ.

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### Propozycja rozwiązania



#### 2.4. Obliczenie niepewności sumy analizów

Sposób wyliczenia niepewności wyniku pośredniego (sumy wyników bezpośrednich) zależy od tego, czy wartości wejściowe sumy (wyniki bezpośrednie) są skorelowane i nieprzypadkowe pod względem występujących składowych niepewności, czy nie są.

Jeśli zawartości składników nie są skorelowane i są przypadkowe, to wyliczenie niepewności sumy wykonywane jest zgodnie z prawem propagacji niepewności, wg którego niepewność sumy jest pierwiastkiem z sumy kwadratów ich niepewności.

W przeciwnym wypadku jest to zwykła (liniowa) suma niepewności składników.

Pomiary należy uznać za skorelowane zawsze wtedy, gdy dane wielkości są mierzone bezpośrednio za pomocą jednego zestawu pomiarowego i w tym samym czasie. W przypadku badań RCS wyniki oznaczeń kwarcu i krystalobalitu spełniają ww. przesłanki i bez wątplenia należy uznać je za skorelowane.

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### Propozycja rozwiązania



### 3. Przykład prezentacji najczęściej występujących rodzajów wyników badań RCS

#### 3.1. Zawartość kwarcu > LOQ, zawartość krystalobalitu < LOQ

Przyjmijmy, że w toku badań uzyskano następujące rezultaty:

$$Z_{kw} = 15 \mu\text{g} \quad \text{oraz} \quad Z_{kr} < \text{LOQ}$$

##### 3.1.1. Obliczenie wyniku oznaczenia RCS:

$$Z_{RSC} = Z_{kw} + Z_{kr} = (Z_{kw} + \text{LOQ}_{kr} / 2) = (15 + 5) \mu\text{g} = 20 \mu\text{g}$$

##### 3.1.2. Obliczenie niepewności wyniku:

$$U_{RSC} = U_{kw} + U_{kr} = (12 \% * Z_{kw}) + (100 \% * \text{LOQ} / 2) = (1.8 + 5.0) \mu\text{g} = 6.8 \mu\text{g}$$

##### 3.1.3. Prezentacja wyniku badania zawartości RSC w próbce:

$$Z_{RSC} = (20.0 \pm 6.8) \mu\text{g} \quad (P = 95\%, k_{\text{norm.}} = 2.0 \text{ i } k_{\text{prost.}} = 1.65)$$

lub:  $Z_{RSC} = 20.0 \mu\text{g}$  ze względną niepewnością rozszerzoną 34 % ( $P = 95\%$ ,  $k_{\text{norm.}} = 2.0$  i  $k_{\text{prost.}} = 1.65$ )

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### Propozycja rozwiązania



#### 3.2. Zawartość kwarcu < LOQ, zawartość krystalobalitu < LOQ

Przyjmijmy, że w toku badań uzyskano następujące rezultaty:

$$Z_{kw} < \text{LOQ} \quad \text{oraz} \quad Z_{kr} < \text{LOQ}$$

##### 3.2.1. Obliczenie wyniku oznaczenia RCS:

$$Z_{RSC} = Z_{kw} + Z_{kr} < (\text{LOQ}_{kw} / 2 + \text{LOQ}_{kr} / 2) < (5 + 5) \mu\text{g} < 10 \mu\text{g}$$

##### 3.2.2. Obliczenie niepewności wyniku:

$$U_{RSC} = U_{kw} + U_{kr} = (100 \% * 5 \mu\text{g}) + (100 \% * 5 \mu\text{g}) = (5.0 + 5.0) \mu\text{g} = 10 \mu\text{g}$$

##### 3.2.3. Prezentacja wyniku badania zawartości RSC w próbce:

$$Z_{RSC} < (10 \pm 10) \mu\text{g} \quad (P = 95\%, k_{\text{prost.}} = 1.65)$$

lub:  $Z_{RSC} < 20 \mu\text{g}$

## Wyniki niższe od LOQ i ich niepewności

### Propozycja rozwiązania



#### 3.3. Zawartość kwarcu = LOQ, zawartość krystobalitu = LOQ

Przyjmijmy, że w toku badań uzyskano następujące rezultaty:

$$Z_{kw} = 10 \mu\text{g} \quad \text{oraz} \quad Z_{kr} = 10 \mu\text{g}$$

##### 3.2.1. Obliczenie wyniku oznaczenia RCS:

$$Z_{RCS} = Z_{kw} + Z_{kr} = (10 + 10) \mu\text{g} = 20 \mu\text{g}$$

##### 3.2.2. Obliczenie niepewności wyniku:

$$U_{RCS} = U_{kw} + U_{kr} = (12\% * 10 \mu\text{g}) + (12\% * 10 \mu\text{g}) = (1.2 + 1.2) \mu\text{g} = 2.4 \mu\text{g}$$

##### 3.2.3. Prezentacja wyniku badania zawartości RCS w próbce:

$$Z_{RCS} = (10 \pm 2.4) \mu\text{g} \quad (P = 95\%, k_{norm.} = 2.0)$$

lub:  $Z_{RCS} = 20 \mu\text{g}$  ze względną niepewnością rozszerzoną 24 %  $(P = 95\%, k_{norm.} = 2.0)$

## Podsumowanie referatu

### Wnioski końcowe i komentarze



1. Przedstawiony algorytm postępowania proponuje przyjęcie analogicznych sytuacji dodawania wyników skorelowanych, np. podczas opracowywania wyników badań WWA, łącznego stężenia izomerów, itp.
2. Wyniku < LOQ w sposób opisany w referacie może być stosowane również dla pojedynczych wyników badań bezpośrednich, tj. niestanowiących sumy dwóch lub większej liczby oznaczeń w sytuacji, gdy klient lub inne specyfikacje wymagają przedstawienia wyniku w postaci wartości liczbowej wraz z jej niepewnością.
3. Wyniki badań z wartościami < LOQ powinny dotyczyć zakresów poniżej 0.1 wartości dopuszczalnych NDS i poniżej 0.5 wartości dopuszczalnych NDSch, dla których nie obowiązuje ograniczenie względnych niepewności rozszerzonych 50 %, o którym mowa w normie PN-EN 482.
4. Przeliczeń przedstawionych w niniejszym referacie dokonuje - w zależności od treści zlecenia klienta - albo laboratorium wykonujące oznaczenia, albo laboratorium pobierające próbkę i wykonujące sprawozdanie dla końcowego klienta.



**DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ!**

Jerzy Sternal  
[www.ekoanalitika.pl](http://www.ekoanalitika.pl)

