

**Tuhá alternativní paliva –
validace metody
pro stanovení obsahu biomasy
podle ČSN EN 15 440**

**Ing. Šárka Klimešová, Výzkumný
ústav maltovin Praha, s.r.o.**

- Předchozí přednáška popsala laboratorní metodu jako takovou, tato přednáška má popsat princip zjištění nejistot tohoto stanovení, tzn. jak spolehlivé jsou výsledky (jejich interval spolehlivosti)
- Validace metod je vyžadována normou k řízení kvality v laboratoři mající osvědčení o akreditaci – ČSN EN ISO/IEC 17025:2005
Posuzování shody - Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří.

Validace je potvrzení získané prostřednictvím poskytnutí objektivních důkazů, že požadavky na specifické zamýšlené použití nebo specifickou aplikaci byly splněny. **Validace potvrzuje, že měřící postup je schopen plnit všechny požadavky.** Tzn., že úroveň měření je dostatečná, postupy měření korektní, s řádně provedenou kalibrací...

Rozsah validace - kvantitativní zkoušky

- většina laboratorních zkoušek – odhad nejistoty měření – kombinace několika, příp. všech následujících vlastností -
 - přesnost (opakovatelnost, reprodukovatelnost), správnost, výtěžnost, linearita (pracovní rozsah), citlivost, mez detekce, stanovitelnost, interference, robustnost...
- Vedení regulačních diagramů

Poměrně „snadno“ se validují metody, pro které existují **certifikované referenční materiály (CRM)** a lze pro ně snadno vést regulační diagram pro jeden nebo více kontrolních bodů (dané koncentrace, daného měrného povrchu, daného zastoupení velikosti částic atd.).

Regulační diagramy jsou diagramy podle normy ČSN ISO 8258 Shewhaetovy regulační diagramy, jedná se o sledování stability celého systému měření.

Konstrukce regulačních diagramů (RD)

- 1) Centrální linie = průměr ze základního souboru (úvodní série)
- 2) Dvě dvojice rovnoběžných mezí nad i pod centrální linií – horní a dolní varovná mez (HVM a DVM) a horní a dolní regulační mez (HRM a DRM) = vzdálenost 2s a 3s
- 3) Pomocná linie – vhodné pro vyhodnocení podle ČSN ISO 8258 = 1s

-**Úvodní série** – N skupin analýz po k opakování (minimální počet dat 10, doporučuje se ze statistických důvodů 15) = stanovení hranice „přijatelných chyb“

-**RD správnosti** pro jednotlivá měření – střední hodnota měření = centrální linie, varovné a regulační meze = $\pm 2.s$ a $\pm 3.s$, pomocná linie = $\pm 1.s$, s = celková standardní odchylka

$$s = \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^k (x_{ij} - \bar{x})^2 / (N \cdot k - 1)}$$

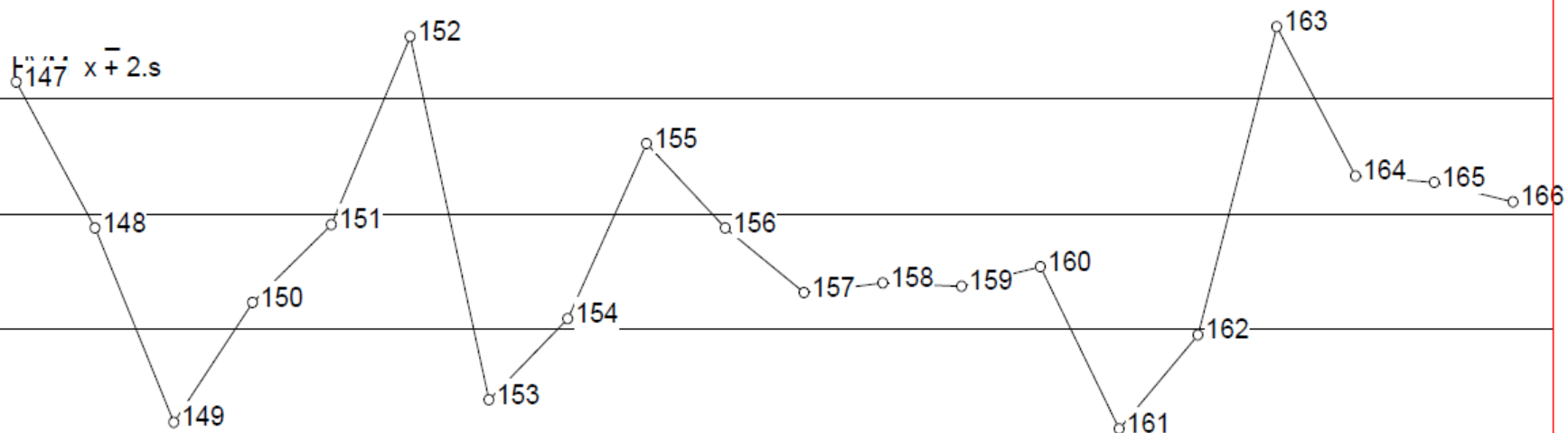
Shewhartovy regulační diagramy správnosti se podle ČSN ISO 8258 interpretují takto: opatření se provede, jestliže:

1. jedna hodnota leží za regulační mezí,
2. šest bodů za sebou je plynule stoupajících nebo klesajících,
3. dva ze tří bodů v řadě za sebou vně varovných mezí na jedné straně diagramu,
4. patnáct bodů za sebou leží mezi pomocnými liniemi ($\pm 1.s$)
9. posloupnost devíti bodů leží na jedné straně regulačního diagramu (systematická chyba),
10. čtrnáct bodů za sebou pravidelně kolísá nahoru a dolů
11. čtyři z pěti bodů za sebou leží za pomocnou linií na jedné straně diagramu
12. osm bodů za sebou leží za pomocnými liniemi na obou stranách diagramu

Regulační diagramy chrom - skupinové průměry

HRM $\bar{x} \pm 3.s$

$\bar{x} \pm 2.s$



DVM $\bar{x} - 2.s$

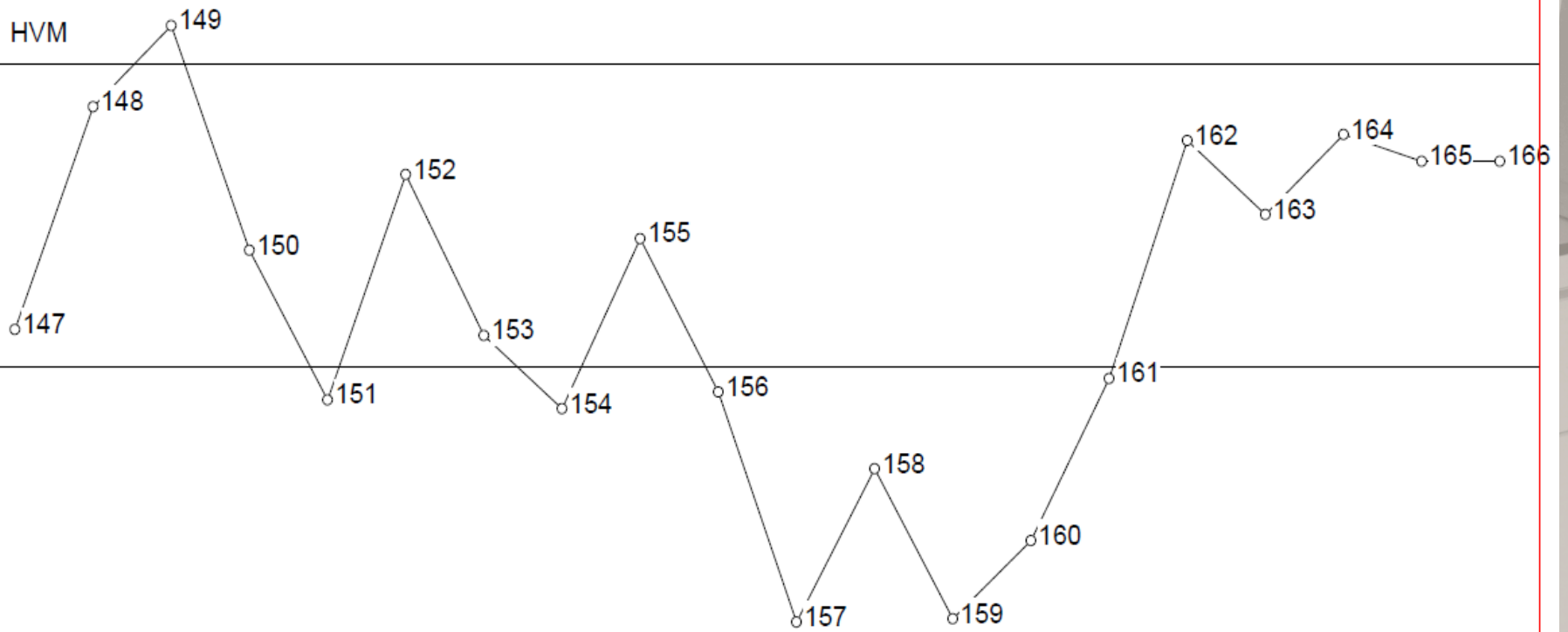
DRM $\bar{x} - 3.s$

Průměr: 0.1989 směrodatná odchylka: 0.003552

Regulační diagramy chrom - rozpětí

HRM

HVM



Veličina: konc Jednotka: mg/l Střední hodnota: 0.1989

Regulační meze skupinových průměrů

Horní regulační: 0.2095

Horní varovná: 0.2060

Dolní varovná: 0.1918

Dolní regulační: 0.1882

Regulační meze jednotlivých měření

Horní regulační: 0.2138

Horní varovná: 0.2088

Dolní varovná: 0.1889

Dolní regulační: 0.1839

Regulační meze rozpětí:

Horní regulační: 0.01767

Horní varovná: 0.01456

Bod č.	Datum	Průměr	Rozpětí
147	3.4.2008	0.2065	0.009128
148	3.4.2008	0.2020	0.01369
149	17.4.2008	0.1960	0.01535
150	17.4.2008	0.1997	0.01075
151	12.5.2008	0.2021	0.007687
152	12.5.2008	0.2079	0.01230
153	8.7.2008	0.1967	0.009007
154	8.7.2008	0.1992	0.007506
155	8.8.2008	0.2046	0.01099
156	8.8.2008	0.2020	0.007852
157	22.8.2008	0.2000	0.003139
158	22.8.2008	0.2003	0.006279
159	2.10.2008	0.2002	0.003205
160	2.10.2008	0.2008	0.004807
161	9.10.2008	0.1958	0.008126
162	9.10.2008	0.1987	0.01300
163	3.11.2008	0.2082	0.01148
164	3.11.2008	0.2036	0.01312
165	25.11.2008	0.2034	0.01257
166 !!! (7)	25.11.2008	0.2028	0.01257

CRM – 0,2 mg/l

Regulační diagram chrom

Úvodní série

Počet skupin: 15

Počet opakování: 5

Střední hodnota: 0.1989

Rozptyl skupin. průměrů: 0.00001262

Rozptyl všech dat: 0.00002482

Vnitroskupinové rozpětí 0.008352

Testy normality

Skupinové průměry: ano

Celková data: ano

ANOVA

F = 3.975

Fkrit = 1.861

Signifikance: 0.9999

Regulační meze skupinových průměrů

Horní regulační: 0.2095

Horní varovná: 0.2060

Dolní varovná: 0.1918

Dolní regulační: 0.1882

Regulační meze jednotlivých měření

Horní regulační: 0.2138

Horní varovná: 0.2088

Dolní varovná: 0.1889

Dolní regulační: 0.1839

Regulační meze rozpětí:

Horní regulační: 0.01767

Horní varovná: 0.01456

Regulační diagram

Střední hod.: 0.1987 Počet bodů: 230

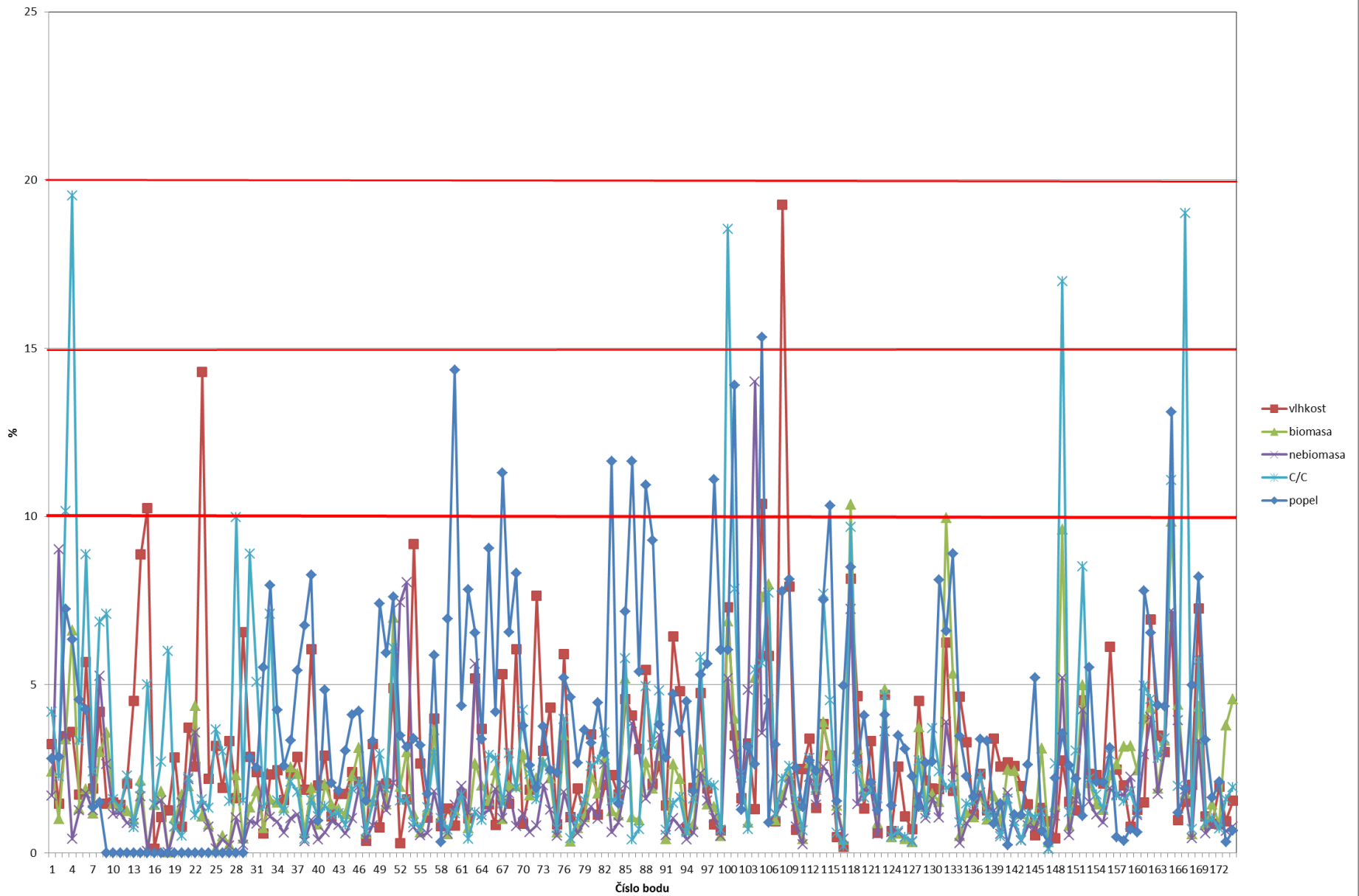
Rozptyl skupin. průměrů: 0.00001740

Rozptyl všech dat: 0.00004009

Nesnáze při validacích metod může nastat, neexistuje-li CRM, vzorky jsou v příliš velkém rozsahu koncentrací, nelze jednoduše regulovat přímo měřenou veličinu. To je příklad stanovení obsahu biomasy - ČSN EN 15440 Tuhá alternativní paliva – Metody stanovení obsahu biomasy (ČSN EN 15403 Tuhá alternativní paliva – Stanovení obsahu popela; ČSN P CEN/TS 15414-1 Tuhá alternativní paliva – Stanovení obsahu vody metodou sušení v sušárně – Část 1: Stanovení veškeré vody referenční metodou).

Vytvoření systému validace:

- 1) S výjimkou stanovení obsahu uhlíku – gravimetrie – není mez stanovení, mez detekce, obsahy se mohou pohybovat od 0 do 100%.
- 2) Stanovení opakovatelnosti - 8 druhů TAP – jak jednodruhová paliva (papír, plast, pryž, textil, autotextil, polyuretan), tak vícedruhová paliva (směsná) - 5 souběžných stanovení
- průměr a směrodatná odchylka, dále se vypočte relativní chyba měření, která se použije při vyhodnocení opakovatelnosti. Hodnota obsahu jednotlivých složek nelze použít, každé palivo ji má jinou. Kdežto relativní chyba u různých druhů paliv se porovnat dá.
- 3) Regulační diagram – stanovení reprodukovatelnosti - U každého měřeného vzorku se vypočte průměr každého měření (obsah popela, vlhkost,...), směrodatná odchylka a následně relativní chyba stanovení. Tato se použije do regulačního diagramu, tzn. že se reguluje relativní chyba.
- 4) Vyhodnocení účasti v MPZ
- 5) Nejistota měření - rozšířená hodnota nejistoty měření ($k=2$, $P=95\%$) je vyjádřena z hodnot relativních chyb, které byly vypočteny ze směrodatných odchylek měření provedených pro zjištění opakovatelnosti a reprodukovatelnosti.
- 6) Závěr – posouzení vhodnosti metody zkoušení, vypracování validačního protokolu



Závěrem

Statistické hodnocení při validaci analytických metod využívá:

- Průměr
- Směrodatné odchyly opakovatelnosti a reprodukovatelnosti
- Relativní chyby
- Variační rozpětí (minima, maxima)
- Variační koeficient
- Analýza dat – identifikace odlehlých hodnot (Grubbsův test, Dean-Dixonův Q test)

S výběrem testů souvisí rozhodnutí, zda je nebo není rozdělení dat normální - viz následující obrázek.

**Děkuji Vám
za
pozornost!**

