

ISSN-1509-4650

# ANALITYKA

15  
LAT

NAUKA I PRAKTYKA

3  
2015

TECHNIKI ANALITYCZNE

| 33

W LABORATORIACH KRYMINALISTYCZNYCH

Przed laboratoriami kryminalistycznymi stoi niezwykle ważne zadanie jednoznacznej identyfikacji produktów konopi, a co się z tym wiąże, dobór odpowiednich technik analitycznych, które pozwolą na zminimalizowanie możliwości popełnienia błędu. W końcu opinie ekspertów są podstawą wydawanych wyroków.



# ANALITYKA 3 2015

## NAUKA

- 4 Derywatyżacja analitów – sposób na poprawę skuteczności procesu rozdzielania chromatograficznego
- 14 Miniaturowe helowe źródła wirującej plazmy – nowe, użyteczne narzędzie w spektroskopii analitycznej
- 22 Mechanizm retencji w wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Cz. III – Chromatografia cieczowa oddziaływań hydrofilowych (HILIC) – nowa strona chromatografii cieczowej
- 28 Granica wykrywalności. Cz. III – Trendy w podejściach do szacowania granicy wykrywalności

## PRAKTYKA

- 33 Techniki analityczne stosowane w laboratoriach kryminalistycznych w celu identyfikacji marihuany
- 36 Znaczenie ICP MS w badaniu właściwości farmakokinetycznych metaloleków
- 42 Fitoekstrakcja wspomagana, czyli szansa zwiększania efektywności procesu fitoremediacji poprzez połączenie działań chemii i biologii

## POLEMIKI, PROBLEMY

- 48 Związki biologicznie aktywne w żywności i napojach
- 56 Analityka i ocena ryzyka występowania farmaceutyków w środowisku. Cz. III – Zastosowanie techniki chromatografii gazowej do oznaczania farmaceutyków w środowisku
- 62 Spektroskopia versus spektrometria

## WYDARZENIA

- 63 Profesor Ewa Bulska w gronie sławnych chemiczek

## PRZEDSTAWIAMY LABORATORIA

- 64 Zakład Chemii Analitycznej Instytutu Metalurgii Żelaza w Gliwicach – nowoczesne laboratorium z tradycjami

## KONFERENCJE, SPRAWOZDANIA

- 70 XXIV Poznańskie Konwersatorium Analityczne „Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych ilości pierwiastków” 
- 72 XIII Słowacko-Czesko-Polska Konferencja Analityka Hutnicza i Przemysłowa 
- 74 XXI Sympozjum Spektroskopowe „Metody pomiarowe a jakość wyniku” 
- 78 XXI Sympozjum Klubu Pollab „Zapewnienie jakości wyników pomiarów i badań w działalności laboratoriów” 
- 80 Seminarium z okazji 25-lecia firmy Testchem 
- 82 9. Zgromadzenie Ogólne EURAMET 
- 85 VIII Ogólnopolskie Sympozjum „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości” 
- 89 Seminarium Analityczne Sigma-Aldrich „Innowacje i nowe standardy w chemii analitycznej”
- 90 IX Polska Konferencja Chemii Analitycznej „Chemia analityczna to ciągłe wyzwania” 

## KONFERENCJE, ZAPROSZENIA

- 96 Kalendarz konferencji, kursów i szkoleń

## PORÓWNIANIA MIĘDZYLABORATORYJNE

- 100 Szkolenia, badania międzylaboratoryjne

## PRENUMERATA

- 101 Kupon prenumeraty

## NOWOŚCI

- 102 Nowości w wyposażeniu laboratoriów





ADAM SAJNOG



MAGDALENA BELTER



DANUTA BARAŃKIEWICZ

Ostatnia część artykułu omawia metody szacowania LOD opracowane po 1990 roku, czyli w czasach, gdy metrologia w chemii analitycznej była już solidnie zakorzeniona i dalej się umacniała.

# Granica wykrywalności

## CZ. III – TRENDY W PODEJŚCIACH DO SZACOWANIA GRANICY WYKRYWALNOŚCI

W poprzednich częściach artykułu poruszone były fundamentalne zagadnienia związane z szacowaniem granicy wykrywalności oraz historia i ewolucja różnorodnych podejść i nazw przypisywanych temu pojęciu. Niniejsza, ostatnia część omawia metody szacowania LOD opracowane po 1990 roku, czyli w czasach, gdy metrologia w chemii analitycznej była już solidnie zakorzeniona i dalej się umacniała. Współcześnie, odpowiednie instytucje i organizacje czuwają, by stosowane terminy, procedury i parametry metrologiczne były jednolite i jednoznaczne, by wyeliminować ryzyko błędnej interpretacji wyników. Takimi organizacjami są między innymi ISO oraz IUPAC, które dostrzegając potrzebę uporządkowania wspomnianych zagadnień, opublikowały stosowne dokumenty. W dalszej części artykułu przedstawione są również metody szacowania LOD bazujące na nieco innych założeniach statystycznych niż dotychczas omawiane i powszechnie stosowane koncepcje.

### Współczesne podejścia do szacowania LOD

#### Podejście IUPAC

Osobą, która podjęła się harmonizacji dotychczas stosowanych reguł i nazewnictwa w temacie LOD, był L.A. Currie. Opracował on obszerny dokument wydany przez IUPAC w 1995 roku, w którym zawarł swoje poprzednie, rewolucyjne rozwiązania sprzed ponad 30 lat w poprawionej i uporządkowanej formie. Zagadnieniami, które nie uległy zmianom, były stosowane terminy: wartość krytyczna (ang. *critical value/level*), granica wykrywalności (ang. *detection limit, minimum detectable value*), granica oznaczalności (ang. *quantification limit, minimum quantifiable value*) oraz założenia statystyczne: homoskedastyczność, rozkład normalny wartości, przybliżenie metodą najmniejszych kwadratów. Koncepcja IUPAC z 1978 roku została rozwinięta przez zastosowanie teorii testowania hipotez, czyli uwzględnienie rozkładu t-Studenta w obliczeniach. Współczynnik  $k$  został zastąpiony parametrem t-Studenta. Poniżej

przedstawione są wzory służące do obliczenia  $L_C$  i LOD zgodnie ze zmodyfikowaną metodą IUPAC:

$$L_C = \frac{t_{1-\alpha, \nu} s_0}{a} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^I (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$LOD = \frac{(t_{1-\alpha, \nu} + t_{1-\beta, \nu}) s_0}{a} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{I} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^I (x_i - \bar{x})^2}}$$

Gdzie:

$t_{1-\alpha(\beta), \nu}$  – wartość rozkładu t-Studenta dla poziomu ufności  $1-\alpha(\beta)$  i  $\nu$  stopni swobody,  $s_0$  – odchylenie standardowe wyników pomiaru sygnału analitycznego pochodzącego od próbki ślepej,  $a$  – nachylenie krzywej kalibracyjnej,  $K$  – liczba pomiarów próbki badanej,  $I$  – liczba roztworów wzorcowych.

Poprawność metody została zweryfikowana i potwierdzona przez E. Voigtmana w 2008 roku nie tylko dla opisanych wyżej warunków, lecz także przy założeniu heteroskedastyczności oraz przybliżenia krzywej kalibracyjnej metodą ważonych najmniejszych kwadratów. Zaletą tej metody jest względna uniwersalność oraz możliwość zastosowania w wielu dziedzinach nauki i w przemyśle. W kolejnych latach Currie wydał kolejne publikacje poświęcone zagadnieniu LOD, gdzie w dalszym ciągu zwraca uwagę naukowców na istotność stosowania zuniifikowanych metod i terminologii. We wszystkich pracach Currie omawia i zachęca do stosowania metody IUPAC, uzupełniając ją dodatkowymi wskazówkami i uwagami. Autor kładzie nacisk na harmonizację podejść do szacowania  $L_C$  i LOD, zwraca uwagę na znaczenie próbki ślepej, krótko omawia historię pojęć związanych z możliwościami detekcji w chemii analitycznej oraz przedstawia zagadnienia do rozwiązania w przyszłości. Ponadto, Currie zaleca, aby oszacowana wartość LOD była przedstawiana razem

z niepewnością, nawet jeśli wartość ta jest mniejsza od  $L_C$ , co ma zapobiec utracie informacji. Zagadnienie to zostało szerzej omówione w części I niniejszej serii artykułów – „Możliwości detekcji metody analitycznej”.

### Podejście ISO 11843

W roku 2003 Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna opublikowała dokument zatytułowany *Capability of Detection. Part 1: Terms and Definitions*, w którym zawarte zostały terminy i definicje parametrów związanych z możliwościami detekcji. Założenia statystyczne pozostały takie same jak w przypadku metody IUPAC, czyli homoskedastyczność, rozkład normalny wartości oraz liniowość krzywej kalibracyjnej. Odpowiednie wzory są następujące:

$$L_C = \frac{t_{1-\alpha, IJ-2} s_{y/x}}{a} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{IJ} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^I (x_i - \bar{x})^2}}$$

$$LOD = \frac{\delta_{IJ-2, \alpha, \beta} s_{y/x}}{a} \sqrt{\frac{1}{K} + \frac{1}{IJ} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^I (x_i - \bar{x})^2}}$$

Gdzie:

$t_{1-\alpha, IJ-2}$  –  $(1-\alpha)$ -ty kwantyl rozkładu t-Studenta z  $IJ-2$  stopniami swobody,

$J$  – liczba równoległych pomiarów wzorca,

$s_{y/x}$  – resztowe odchylenie standardowe,

$\delta_{IJ-2, \alpha, \beta}$  – parametr niecentralności niecentralnego rozkładu t-Studenta.

Zgodnie z normą ISO, krzywa kalibracyjna powinna być zbudowana na podstawie przynajmniej pięciu punktów. Przy założeniu, że  $\alpha = \beta$  i zastosowaniu odpowiednio dużej liczby powtórzeń, parametr  $\delta$  może być przybliżony jako  $2_{t_{1-\alpha, IJ-2}}$  i zachodzi zależność  $LOD = 2 L_C$ .

Zalecenia ISO dotyczące parametrów związanych z krzywą kalibracyjną są polecane i uznane, jednakże Voigtman udowodnił, że wartości  $LOD$  uzyskiwane tą metodą są nieprawidłowe. Voigtman postanowił sprawdzić znane i szeroko stosowane podejścia do szacowania  $LOD$  przy użyciu opracowanego przez siebie oprogramowania, wykorzystującego symulacje Monte Carlo. Analogicznie postąpił z podejściem według Hubaux i Vos, co zostało opisane w części 2 niniejszej serii artykułów. Wynik symulacji ujawnił, że metoda ISO systematycznie zaniża wartość  $LOD$  i zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia błędów II rodzaju. Z tego powodu Voigtman odradza stosowania podejścia według ISO, tłumacząc, że należy zawsze unikać parametru niecentralności niecentralnego rozkładu t-Studenta. Jednocześnie, autor zaleca stosowanie metody opracowanej przez Currie, wskazując, że generuje prawidłowe wartości  $LOD$  dla wszystkich stopni swobody.

### Inne podejścia opracowane po roku 1990

#### Podejście US EPA

W roku 2000 członkowie Agencji Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA) zaproponowali

wprowadzenie terminów rozróżniających możliwości detekcji i oznaczania w odniesieniu do instrumentu pomiarowego oraz metody analitycznej:

- $IDL$  – instrumentalna granica wykrywalności,
- $MDL$  – granica wykrywalności metody,
- $IQL$  – instrumentalna granica oznaczalności,
- $MQL$  – granica oznaczalności metody.

Parametry  $IDL$  i  $IQL$  są związane z ograniczeniami aparatury, a do ich wyznaczenia używane są wyniki pomiarów próbki ślepej lub roztworów wzorcowych. Na uzyskiwane wartości wpływ mają przede wszystkim szumy oraz czułość aparatury. Parametry  $MDL$  i  $MQL$  oznaczają najmniejsze stężenia/zawartości analitu, które mogą zostać wykryte lub oznaczone przy użyciu danej metody analitycznej, także z uwzględnieniem efektów matrycowych i interferencji. Wyznacza się je, stosując konkretną metodę analityczną wobec próbek rzeczywistych lub próbek z dodatkiem wzorca. Wzory stosowane przy podejściu US EPA są następujące:

$$IDL = \frac{3s_r}{a}, \quad IQL = \frac{10s_r}{a}$$

$$MDL = t_{1-\alpha, K-1} s, \quad MQL = 3MDL$$

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I [\bar{y}_i - (b + ax_i)]^2}{I - 2}}$$

Gdzie:

$s_r$  – standardowy błąd próbki,

$\bar{y}_i$  – średnia wartość sygnału dla  $i$ -tego wzorca,

$a$  – punkt przecięcia krzywej kalibracyjnej,

$x_i$  – stężenie  $i$ -tego wzorca.

Wzór służący do obliczenia  $IDL$  jest zmodyfikowaną wersją wzoru prezentowanego przez IUPAC w 1978 roku. Metoda bazuje na jednostronnym rozkładzie t-Studenta, zakładając  $\alpha = 0,01$  oraz  $K-1$  stopni swobody. W przypadku obliczeń  $MDL$  i  $MQL$  powinno się stosować próbkę matrycową domieszkowaną analitem o stężeniu zbliżonym do poziomu  $IQL$ .

#### Stosunek sygnału do szumu

Porównanie stosunku amplitudy sygnału do szumu ( $S/N$ ) jest podejściem stosowanym przede wszystkim w chromatografii. Metoda ta polega na pomiarze próbki ślepej z dodatkiem minimalnej ilości analitu i określeniu stosunku wielkości sygnału pochodzącego od analitu wobec szumu tła. Zgodnie z dokumentem z 2005 roku wydanym przez ICH (*The International Conference on the Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human Use*), wartością uznawaną za dobre przybliżenie  $LOD$  jest stosunek 3:1 lub 2:1. Wartością zalecaną przez Europejską Farmakoopę 7.0 jest sześciokrotna wartość wysokości sygnału pochodzącego od analitu wobec maksymalnej amplitudy sygnału tła. Metoda bazująca na stosunku  $S/N$  jest szeroko stosowana w chromatografii,

ponieważ jest łatwym i szybkim sposobem oszacowania LOD. Jednakże bazuje ona na ręcznym pomiarze amplitudy tła i wysokości sygnału, co może sprawić, że rezultat będzie subiektywny. Ponadto uzyskane wartości zależą będą tylko od szumu aparatury. Innym podejściem zalecanym do szacowania LOD w przypadku stosowania technik chromatograficznych jest podejście IUPAC.

### Metody nieparametryczne

W przypadkach gdy nie jest znany rozkład zmiennych lub gdy rozrzut wartości charakteryzuje się rozkładem niegaussowskim, można zastosować podejście oparte na statystyce nieparametrycznej, co pozwoli na bardziej wiarygodne oszacowanie LOD. Metody nieparametryczne nie polegają na przewidywalnych parametrach populacji, na przykład wartość średnia lub odchylenie standardowe, które charakteryzują badane zmienne. Podejścia nieparametryczne są opisywane jako „odporne” i znajdują zastosowanie w przypadkach, gdy zmienne przejawiają rozkład niegaussowski, gdy obecne są wartości odstające lub gdy niemożliwe jest osiągnięcie pewnych założeń w stosunku do rozkładu zmiennych. Statystyka nieparametryczna jest generalnie łatwiejsza do zastosowania od metod parametrycznych, wymaga mniejszej liczby założeń i jest możliwa do zastosowania także w przypadkach, gdy uzasadnione jest użycie statystyki parametrycznej. Jednakże, należy mieć na uwadze, że wnioskowanie na podstawie statystyki nieparametrycznej ma mniejszą moc. Kolejnym wskazaniem użycia podejścia nieparametrycznego jest ucinanie przez instrument pomiarowy ujemnych wartości sygnału analitycznego i przedstawianie go jako zero lub małe liczby dodatnie, co generuje asymetryczny rozkład zmiennych. Najpopularniejszą nieparametryczną metodą szacowania LOD jest metoda rangowa opisana przez Linneta i Kondratovich w publikacji z 2004 roku oraz w normie postępowania z próbkami klinicznymi, EP17-A, wydanej przez CLSI (ang. *Clinical Laboratory Standards Institute*). Podejście to zalecane jest przy określaniu LOD w laboratoriach klinicznych oraz przy produkcji testów diagnostycznych stosowanych in-vitro. Metoda ta polega na uszeregowaniu wartości uzyskanych z pomiaru próbki ślepej i wybraniu pozycji odpowiadającej 95. percentylo- wi całego szeregu, zakładając błąd  $\alpha = 0,05$ .

$$L_C = Perc_{1-\alpha} = n \left( \frac{95}{100} + 0,5 \right)$$

Gdzie:

$Perc_{1-\alpha}$  –  $1-\alpha$ -ty percentyl uszeregowanych wartości uzyskanych z pomiaru próbki ślepej,  
 $n$  – liczba powtórzeń pomiarów próbki ślepej.

W następnym kroku oblicza się LOD za pomocą poniższego wzoru, który uwzględnia pomiary próbki domieszkowanej małą ilością analitu na przewidywanym poziomie LOD:

$$LOD = L_C + \frac{z_{1-\beta} S}{1 - (1/4v)}$$

Gdzie:

- $s$  – odchylenie standardowe wyników próbki domieszkowanej małą ilością analitu,
- $z_{1-\beta}$  – zmienna losowa o standaryzowanym rozkładzie normalnym odczytana jako 95. percentyl standardowego rozkładu Gaussa.

Autorzy przedstawiają przykłady i wyniki symulacji, składającej się z 10 000 powtórzeń, udowadniając, że metoda spełnia swoją funkcję i jest zgodna z wytycznymi ISO, także poprzez uwzględnienie błędów I i II rodzaju. Metoda ta jest ogólna, gdyż opiera się na stężeniach i nie zależy od rodzaju krzywej kalibracyjnej, a także może być stosowana w przypadku asymetrycznego rozkładu wartości zmierzonych dla próbki ślepej. Wadą przedstawionej procedury jest mniej precyzyjne oszacowanie LOD w porównaniu z metodami całkowicie parametrycznymi. Ciekawą metodę zaproponowała I. Lavagnini i współpracownicy w 2011 roku polegającą na użyciu nieparametrycznej techniki regresji Theil-Sen (TS) w połączeniu ze statystyką Lancastera-Quade'a (LQ). Metoda wykorzystuje jednostronny ciągły przedział tolerancji oraz błędy I i II rodzaju. Przedział tolerancji wokół krzywej kalibracyjnej jest tworzony w oparciu o złożony wzór bazujący między innymi na rozkładzie  $\chi^2$ . W dalszych krokach należy odnaleźć graniczną, górną wartość  $Y_{tol,1-\alpha}^+(0)$ , która odpowiada zerowej wartości stężenia, co jest odpowiednikiem parametru  $L_C$  z wcześniej omawianych metod. Wartość LOD

## IKA POL

Działalność firmy obejmuje doradztwo techniczne, dystrybucję i handel sprzętem laboratoryjnym, pomiarowo-analitycznym i produkcyjnym:

### ■ sprzęt laboratoryjny

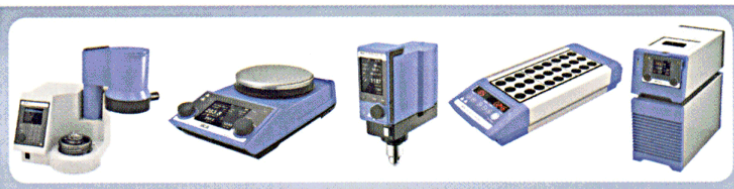
- mieszadła magnetyczne, mieszadła mechaniczne, homogenizatory, wyrzaskarki, młynki, łaznie wodne, płyty, grzewcze, pompy próżniowe i perystaltyczne, wyparki, ekstraktry substancji stałych, reaktory laboratoryjne,

### ■ sprzęt pomiarowo-analityczny

- zagniatarki, elektrolizery, termograwimetry, kalometry, analizatory laboratoryjne C, S, N, O, H, CO<sub>2</sub>

### ■ sprzęt produkcyjny

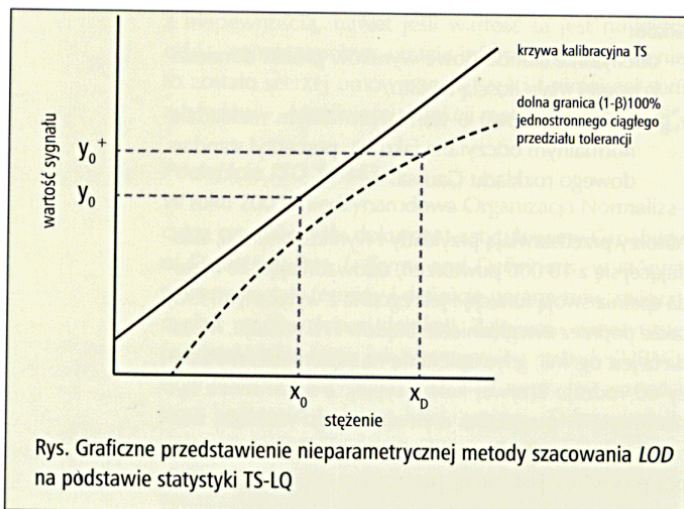
- pojemnościowy - homogenizatory, turbofony, rototроны
- przepływowy - homogenizatory, dispax reaktory, młyny koloidalne
- pemulgatory - mieszalniki (o poj. od 10 - 4000 l), dla substancji o różnej lepkości



### IKA POL

ul. Przy Bażantarni 4/6, 02-793 Warszawa  
 tel. +48 22 649 24 05, fax: +48 22 859 14 39  
 e-mail: info@ikapol.pl, www.ikapol.pl

# IKA®



jest odczytywana z osi x poprzez rzutowanie punktu przecięcia dolnej granicy  $(1-\beta)100\%$  jednostronnego ciągłego przedziału tolerancji z linią poziomą wychodzącą z punktu  $y = y_{\text{tol},1-\alpha}^+$ . Opisana procedura jest przedstawiona graficznie na rysunku. Twórcy podejścia TS-LQ wyjaśniają, że wbrew pozorom jest ono łatwe do zastosowania i obliczenia i pozbawione restrykcyjnych ograniczeń statystycznych, co sprawia, że jest to metoda odporna, jednakże wartości LOD osiągane w ten sposób są nieco wyższe niż przy użyciu innych metod. Wada ta, w opinii twórców, nie przeważa nad zaletami ani nad możliwością zastosowania jej do wielu różnorodnych problemów analitycznych.

### Podejścia stosowane w statystyce wielu zmiennych

W większości przypadków analiz chemicznych zakłada się, że wielkość sygnału w sposób selektywny zależy od stężenia analitu w próbce. Potencjalne interferencje są zaniebdywane, czyli mamy do czynienia z jedną zmienną. Jednakże, istnieją techniki, które generują znacznie więcej danych o większym stopniu złożoności, na przykład techniki spektralne lub techniki łączone. Szacowanie LOD w takich przypadkach może zależeć od więcej niż jednej zmiennej. Spotykane jest to często w przypadku metod chemometrycznych i analizy procesów zachodzących w środowisku lub w instalacjach przemysłowych. Analiza wielu zmiennych posługuje się nieselektywnymi danymi w celu opracowania modelu działającego w danym układzie, mogącego dawać przybliżenia pewnych parametrów dotyczących analitu. Metody te operują wieloma zmiennymi jednocześnie, co umożliwia oszacowanie stężenia analitu i jednocześnie minimalizują wpływ potencjalnych interferencji. W efekcie, na podstawie nieselektywnych danych uzyskuje się z dobrym przybliżeniem wynik ilościowy. Wysoki stopień złożoności danych i modeli regresji wielu zmiennych jest przyczyną powstania licznych podejść do zagadnienia LOD w omawianych układach. Poniżej przedstawiono krótko kilka wybranych metod szacowania LOD mających zastosowanie w układach tego rodzaju. W roku 2006 A.C. Olivieri i współpracownicy

opublikowali raport techniczny dla IUPAC, gdzie omówione zostały trzy podejścia szacowania LOD wraz z wyjaśnieniem przy użyciu danych eksperymentalnych. Pierwsza metoda bazuje na prawie propagacji błędów i uwzględnia wszystkie źródła błędów wpływające na wartości sygnału i stężenia w procesie kalibracji. Metoda ta jest opisywana jako specyficzna dla próbek rzeczywistej, ponieważ obecność interferencji wpływa na wielkość LOD. Zastosowano również symulację Monte-Carlo oraz wielokrotną analizę próbki domieszkowanej analitem i w rezultacie potwierdzono przydatność tej metody szacowania LOD. Kolejnym omawianym podejściem jest przekształcenie modelu wielu zmiennych do postaci jednej zmiennej. Warunkiem, który musi być spełniony, to konieczność odizolowania sygnału pochodzącego od analitu w modelu wielu zmiennych. Trzecia metoda wykorzystuje sieci neuronowe w celu optymalizacji parametrów błędów I i II rodzaju –  $\alpha$  i  $\beta$ , dla ustalonej wartości granicznej stężenia wybranego analitu. Procedura ta wymaga przygotowania zestawu próbek o zmiennych stężeniach analitu, poniżej i powyżej ustalonej wartości granicznej.

### Podsumowanie

Przez ponad sto lat analitycy zaproponowali wiele podejść do oceny możliwości detekcji metody analitycznej i sposobów szacowania granicy wykrywalności. Terminy i definicje związane z pojęciem granicy wykrywalności są jednymi z bardziej kontrowersyjnych kwestii w chemii analitycznej. Mimo że to zagadnienie było wielokrotnie poruszane w artykułach i debatach naukowych, nadal nie ma całkowitej zgodności poglądów między badaczami. Niektóre z metod i poglądów na dobre zakorzeniły się w codziennej praktyce analitycznej, inne zostały odrzucone z powodu braku podstaw statystycznych lub w wyniku wnikliwej oceny. Mimo mnogości koncepcji opisujących pojęcie LOD należy zdawać sobie sprawę, że nie istnieje jedno równanie matematyczne, będące odpowiednim i uniwersalnym dla wszystkich zastosowań. Wybór podejścia powinien być przemyślany tak, aby uwzględniał dane statystyczne charakteryzujące wyniki pomiarów, to znaczy rozkład wartości, rozkład wariancji, czyli homogeniczność lub heteroskedastyczność, oraz metodę wykreślenia krzywej kalibracyjnej, czyli ogólną metodę najmniejszych kwadratów lub ważoną metodę najmniejszych kwadratów. Znajomość tych informacji ma wpływ na wybór prawidłowej metody szacowania LOD. Niezależnie od wybranej metody zaleca się, aby wraz z obliczoną wartością LOD zawsze raportować zastosowane podejście oraz liczbę powtórzeń pomiarów próbki ślepej służące do jej obliczenia. Tak podana pełna informacja o możliwości detekcji metody na niskich poziomach stężeń pozwoli innym badaczom na jej lepszą ocenę pod kątem przydatności do analizy konkretnych próbek oraz umożliwi porównywanie wyników z danymi literaturowych.

Adam Sajnog, Magdalena Belter,  
Danuta Baralkiewicz

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,  
Poznań