

חוות דעת מקצועית

אנליזות כימות חומרים באמצעות עקומות כיול.

אני הח"מ דר' נעים פזע, נותן בזאת את חוות דעתי דלהלן ומצהיר כי ידועים לי היטב הוראות החוק הפלילי בדבר עדות שקר בבית המשפט. דין חוות דעתי כשהיא חתומה בידי כדין עדות בשבועה בבית המשפט.

להלן הפרטים אודות השכלתי המקצועית ואודות עבודתי

השכלה:

1995-97: אוניברסיטת פיליפס, גרמניה, תואר ph.D בכימיה אי-אורגנית,

בהדרכתו של פרופ. דר. W. Massa.

1991-94: אוניברסיטת פיליפס, גרמניה, תואר מוסמך בכימיה אי-

אורגנית, בהדרכתו של פרופ. דר. D. Babel.

1989-91: אוניברסיטת פיליפס, גרמניה, תואר ראשון בכימיה.

1987-88: גינת, הנהלת חשבונות סוג II.

1982-86: בה"ס תיכון מקיף רמלה-לוד.

1974-82: בה"ס יסודי טרה-סנטה, רמלה.

פרסומים:

-
- Organomanganese Phosphoraneiminato Complexes with Heterocubane Structure.
Ulrike Riese, Bernhard Neumueller, Naim Faza, Werner Massa und Kurt Dehnicke. Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie 623 (1997) 351-356.
 - Phosphoraneiminato Complexes of Boron.
M. Moehlen, B. Neumueller, N. Faza, W. Massa und K. Dehnicke. Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie 623 (1997) 1567-1576.
 - Synthesis and Crystal Structures of the Silylated λ^5 - Phosphazenes.
Sabine Schlecht, Naim Faza, Werner Massa, Frank Weller und Kurt Dehnicke. Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie 623 (1997) 1739-1743.
 - Tetrakis(triphenylphosphoraneiminato)titanium, $[Ti(NPPh_3)_4]$
Jin-shan Li, Marion Stahl, Naim Faza, Werner Massa

und Kurt Dehnicke. Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie 623 (1997) 1035-1036.

■ Syntheses and Crystal of the Rare-Earth Complexes.

S. Anfang, M. Karl, N.Faza, W. Massa, J. Magull und K. Dehnicke. Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie 623 (1997) 1425-1432.

■ Combining oxidative addition and polymerization: A study towards the synthesis of macromonomers.

W. Massa, N. Faza, Hak-Chul Kang, C. Focke and W. Heitz. Acta Polymer., 48, 432-437 (WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69451 Weinheim 1997).

ניסיון עבודה:

2004: מנהל המעבדה האנליטית הרטובה המוסמכת ע"י הרשות להסמכת מעבדות על תקן ISO- 17025 במעבדות תרכובות ברום של חברת כימיקלים לישראל בבאר שבע.

2000: חוקר בתרכובות ברום בכימיה אנליטית.

1/09/1997: חוקר בתרכובות ברום בכימיה אורגנית .

1995-97: מדריך מעבדת כימיה אי-אורגנית, אוניברסיטת פיליפס, מרבורג, גרמניה.

מבוא:

התבקשתי להתייחס לתהליך כיוול ובקרה בתפעול מערכות מדידה אנליטיות בהתייחס למכשיר נשיפה שמפעילה משטרת ישראל

אין לי ניסיון במכשיר המסוים הזה, אבל חלים עליו כל הכללים החלים על מכשירי מדידה אנליטיים, וכמכשיר נייד הוא בעצם מעין מעבדה ניידת. משכך אינני ממתמקד בבקרת על פעולותיו מבחינה הנדסית ואלקטרונית. את חוות דעתי זו אני כותב מתוך התייחסות למכשיר כמכשיר משוכלל העונה על האפיונים שהציבו לו, למרות שאני יודע שהדבר במחלוקת.

מסקנותיי בסוף חוות הדעת הן שאם יבצעו שורה של פעולות מתחייבות הרי שמכשיר מוצלח ותקין יכול לתת תוצאה ראויה במובנים ומגבלות של מדידה אנליטית באשר היא. ומכיוון שלא נוכחתי שהפעולות הללו מתבצעות, מסקנתי היא שהמדידה פסולה ואין מקום להכשיר אותה בדרך של קביעת רף בטחון כלשהו.

בנוסף על מסקנתי זו הוספתי בחוות דעתי שלוש מסקנות נוספות:

- א. קביעת כל רף שכרות על ידי המחוקק, מחייבת את הכימאי האנליטי, לקבוע רף אכיפה המתחשב בשיטות המדידה ובתכונות המדידה על ידי קביעת סף אכיפה גבוה מרף הענישה, שהוא תוצר של חישובי אי הוודאות של הבדיקה.
- ב. המלצה לשים דגש על כיוול ותיקוף גלאי המכשיר כחלק בלתי נפרד מתהליך התחזוקה.
- ג. הנהגת תהליך מעקב מתמשך ומסודר אחר תוצאות המדידה של כל מכשיר.

להלן אתאר פעולות מחייבות של שיטת מדידה תקפה

בתהליך בדיקה תקין של כימות חומרים בעקומות כיוול, משתמשים בשיטות אנליטיות כמותיות בדוקות ומוכחות סטטיסטית.

המשותף בין כל השיטות האנליטיות הכמותיות, הוא בתהליך המובנה והבדוק, משלב רכישת המכשיר ע"פ דרישת הלקוח, קבלתו וביצוע וולידציה לשיטה לצורך הוכחת תקיפות השיטה בתנאים מוגדרים.

כיוול המכשירים מתבצעים ע"י גורם מוסמך, חומרי ייחוס או סטנדרטים נרכשים מספקים מאושרים, עם תעודות אנליטיות (COA) וציוד מעבדה מכוילים, עם יכולת הוכחת עקיבות של כל פריט לאבות המידה.

הגדרות: -

כיוול:

סדרה של פעולות מבססות, בתנאים מוגדרים, את הקשר בין ערכי הגדלים שהראו מכשירי מדידה או מערכת מדידה או הערכים המיוצגים על ידי חומר הייחוס או על ידי מידה שמאפיינת חומר, ובין הערכים שמומשו על ידי אבות מידה.

מטרת הכיוול היא: לקבל מידע אמין על איכות ודיוק מכשיר המדידה על מנת להשתמש בו. כיוול המכשירים מבוצעים ע"י גורם מוסמך, אשר עליו, להוכיח עקיבות אבות מידה.

עקיבות:

תכונה של תוצאת מדידה או ערך של אב מידה, שלפיה אפשר ליחס את התוצאה להתקני ייחוס, בדרך כלל אבות מידה לאומיים או בין-לאומיים באמצעות שרשרת רציפה של השוואות, שלכולן רמה מוצהרת של אי-ודאות.

אי-ודאות:

פרמטר, הקשור לתוצאת המדידה, אשר מאפיין את פיזור התוצאות שניתן בצורה סבירה ליחס/לגודל של הנמדד.

הערכת אי הוודאות נדרשת לכל הבדיקות הכמותיות. המעבדה קובעת לעצמה את רמת אי הוודאות שלה, להבטחת עקיבות המדידות ולניתוח אי הוודאות של שיטות הבדיקה אותן היא מבצעת.

מעבדת הבדיקה תכלול את ערכי אי הוודאות של הבדיקה בתעודת הבדיקה, כאשר מתקיים אחד מהתנאים הבאים:

- תוצאות אי-הוודאות רלוונטית כדי להעניק תוקף לתוצאת הבדיקה.
- יש דרישת לקוחות לקבלת ערכי אי-הוודאות.
- ערכי אי-הוודאות נדרשים על פי שיטות הבדיקה.
- תוצאות הבדיקה משמשות להצהרת תאימות.

הערך 240 מיקרוגרם וסטיית תקן יחסית

להלן אסביר מדוע אם הרף החוקי הוא 240 מיקרוגרם, אזי בהנחה שהכשיר מושלם ומכוויל ומתוחזק באופן תקין, רף המדידה צריך להיות 320 מיקרוגרם כדי למנוע ספק סביר בהרשעה של מי שבראותיו פחות מ- 240 מיקרוגרם

חישוב ערכי סטיית התקן היחסית של מכשירים אנליטיים ע"פ חצוצרת הורוביץ: (נספח מס' 1)

היות ומכשיר המדידה, (מכשיר הדראגר), לא לוקח בחשבון את ערכי אי הוודאות בשעת פליטת התוצאה הסופית, החלטתי לחשב ולתת הערכה תיאורטית לערכי אי הוודאות של המכשיר ע"פ השיטה המקובלת בסטטיסטיקה לקביעת ערכי אי הוודאות ע"פ הנוסחה של הורוביץ. (חצוצרת הורוביץ).

מהמחקר של הורוביץ בנושא סטיית התקן נמצא:

1. לקביעת חומר בריכוז של 100% ערך סטיית התקן היחסית הינה בשיעור 2%.
 2. מיהול הדוגמא מ-100% לרמה של 1% מביא את ערך סטיית התקן היחסית לשיעור של 4%.
 3. מיהול נוסף מ-1% לרמה של 0.01% מביא את ערך סטיית התקן היחסית לשיעור של 8%.
 4. וכך הלאה כל מיהול נוסף שהוא פי מאה מהריכוז הקודם יכפיל את ערך סטיית התקן היחסית פי 2.
- (ראה איור המתאר את חצוצרת הורוביץ).

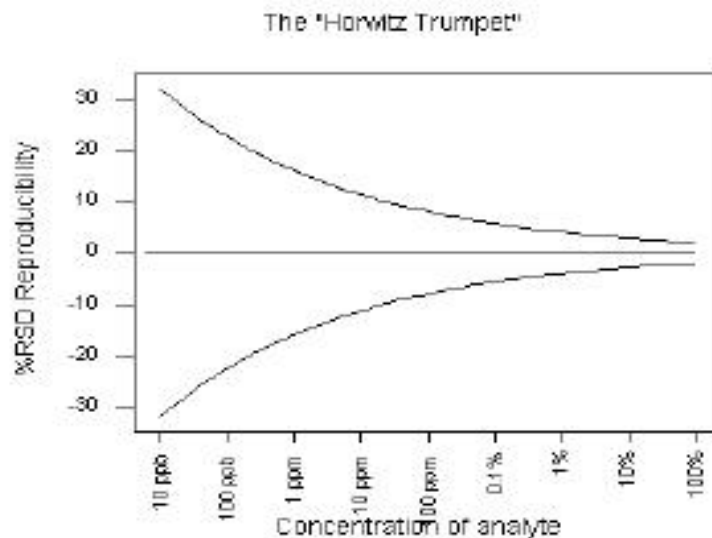


Fig 1. The "Horwitz Trumpet". Purists may object to negative RSD values—the lines are best regarded as confidence boundaries.

המדענים אבוגדרו וגי-לוסק טוענים כי בלחץ וטמפרטורה קבועים מספר המולים של גז בכל דוגמת גז תלוי בנפח הדוגמה אך לא בסוג הגז. נפחים שווים של גזים שונים הנמצאים באותם תנאי לחץ וטמפרטורה מכילים מספר מולקולות שווה.

ע"פ משוואת הגז המושלם (האידיאלי):

$$PV=nRT$$

כאשר:

P = לחץ במערכת

V = נפח הדוגמא

n = מספר מולים

T = טמפרטורת הדוגמא ביחידות קלוין K (אפס מעלות צלסיוס = $273.15 K$)

R = הינו קבוע המקשר בין לחץ, טמפרטורה, נפח ומספר מולים של החומר. לכן נוכל לחשב את ערכו של הקבוע ע"י הצבת ערכים אלה במשוואה:

$$R=1.0 \text{ atm} \times 22.414 \text{ L} / 1.0 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}=0.082058 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

כאשר נפח הגז עבור 1 מול בטמפרטורת אפס מעלות = 273.15 קלוין הינו מחושב ע"פ המשוואה הבאה:

$$V_m=RT/P$$

כאשר:

V_m = נפח מולארי של הגז

T = אפס מעלות צלסיוס = 273.15 קלוין

התוצאה = 22.414 ליטר למול (באופן שרירותי נבחרו לחץ של 1 אטמוספירה וטמפרטורה של 0 מעלות צלסיוס, $\text{Standard Temperature and Pressure} = \text{STP}$)

התוצאה = 24.790 ליטר למול (נבחרו לחץ של 1 אטמוספירה וטמפרטורה של 25 מעלות צלסיוס = 298.15 קלוין

$\text{Standard Ambient Temperature and Pressure} = \text{SATP}$,

היות ומדובר בקביעת ריכוז האתנול $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ באוויר נשוף מהראות ורמת האתנול המותרת על פי חוק הינה $240 \mu\text{g}/\text{l}$ עלינו לבדוק את שיעור סטיית התקן ע"פ חצוצרת הורוביץ לריכוז הנ"ל

תהליך החישוב:

אתנול הינו בעל מסה מוליקולארית של 46 גרם למול.
נפח הגז של האתנול בטמפרטורת החדר הינה 24.790 ליטר למול.

היות והתוצאה המתקבלת ממכשיר הינשוף הינה ביחידות מיקרו גרם לליטר:
 46 גרם אתנול לחלק ל-24.790 ליטר = 1.8555 גרם אתנול לליטר.

ריכוז אתנול בדוגמא באחוזים	מיקרו גרם אתנול בליטר גז	סטיית התקן ע"פ הורוביץ באחוזים
100 %	1855587	2%
1%	18556	4%
0.01%	186	8%
0.0001%	1.86	16%

סטיית התקן המחושבת לריכוז אתנול של 240 מיקרוגרם לליטר שווה:
 240 מיקרוגרם לליטר עם סטיית תקן של +/- 8% = 240 (+/- 19.2 מיקרוגרם לליטר)
 אי הוודאות של השיטה בהסתברות של 99.73% הינו 3 פעמים סטיית התקן:

$$3 \times 19.2 = 57.6 \mu\text{g}$$

התוצאה המוצהרת עם ערכי אי וודאות הינה:

$$240 \pm 57.6 \mu\text{g/l}$$

פיזור התוצאות יהיה בין 180 ועד 300 מיקרו גרם לליטר.

חישוב ריכוז שניתן לאכוף: (ראה נספח מס' 2)

במידה ומכשיר הדראגר יתחזק בתנאים של מעבדה מוסמכת, ערך האי וודאות יהיה יציב וכך יתאפשר חישוב סף האכיפה למפרט הקיים היום 240 מיקרו גרם אתנול באוויר נשוף.

בחישוב כזה הערך 240 מיקרוגרם צריך להיות הרף התחתון של אי הוודאות ולפי חישובי סף האכיפה במקרה כזה יהיה 320 מיקרוגרם לליטר אוויר נשוף.
וההסבר:

סטיית התקן בריכוז של 320 מיקרו גרם לליטר הינה 8% = 320 (+/- 25.6) מיקרו גרם
 אי הוודאות של השיטה בהסתברות של 99.73% הינו 3 פעמים סטיית התקן:

$$3 \times 25.6 = 76.8 \mu\text{g}$$

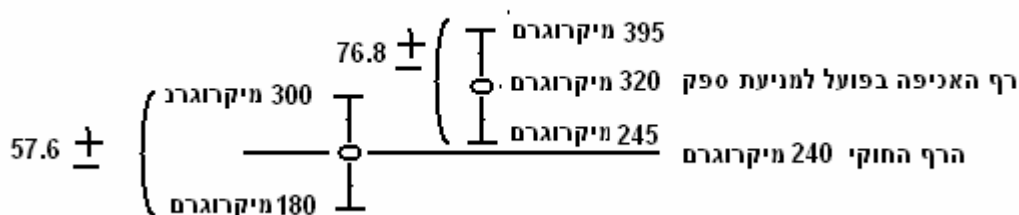
התוצאה המוצהרת עם ערכי אי הוודאות הינה:

$$320 \pm 76.8 \mu\text{g/l}$$

(רף תחתון 245 ורף עליון 395 מיקרוגרם לליטר)

לכן כדי למנוע סכנת הרשעה של מי שבגופו פחות מ-240 מיקרוגרם סף האכיפה הינו 320 מיקרו גרם לליטר אוויר נשוף.

ובאופן גרפי :



הערה: יש לציין שלא לקחתי בחשבון את ערכי אי הוודאות הנתרמת מהדיגוס של הנבדקים (פיזיולוגיה), החישוב קובע את ערכי אי הוודאות למכשיר אנליטי ע"פ הערכת סטיית התקן המוגדרת בחוצרת הורוביץ. אי וודאות זו מחייבת בגרף הסכמאטי דלעיל עוד מדרגת בטיחות כלפי מעלה. לא מיותר יהיה להוסיף שכל אי וודאות נוספת, כמו אי הוודאות של המעבדה למשל, מוסיפה מדרגה כלפי מעלה, אבל אם התהליך עצמו פסול אם לא מקיימים את כל הנדרש בהמלצותי בסיכום חוות דעתי, אין מקום לקביעת אי וודאות בכלל. כל המדידה פסולה.

אמשיך בהסבר התהליך המדעי המתחייב

בניית עקומת כיוול: (דוגמה)

בשיטת עקומת הכיוול מודדים את הסיגנל שמתקבל בסדרת תמיסות בעלות ריכוזים ידועים של החומר הנבדק ומציירים עקומת סיגנל-ריכוז. בהכנת הסטנדרטים מנסים לדאוג להרכב קרוב ככל האפשר לריכוז הנעלם, דבר שלא תמיד אפשרי. יש גם צורך להתאמת הריכוזים של הנעלמים ושל הסטנדרטים, כך שהסיגנל של הנעלם נופל בתוך תחום הסיגנלים של הסטנדרטים; במילים אחרות ניתן לקבוע את הריכוז של הנעלם ע"י אינטרפולציה. דוגמה לשיטת עקומת כיוול עם קביעת ריכוז הנעלם ע"י אינטרפולציה מתוארת בצירוף 1. האנליזה היא של $Co(III)$ בשיטה ספקטרופוטומטרית והעקומה מתארת את התלות בין הבליעה לבין הריכוזים של חמש דוגמאות המכילות ריכוזים ידועים של $Co(III)$ בתוך התמיסות.

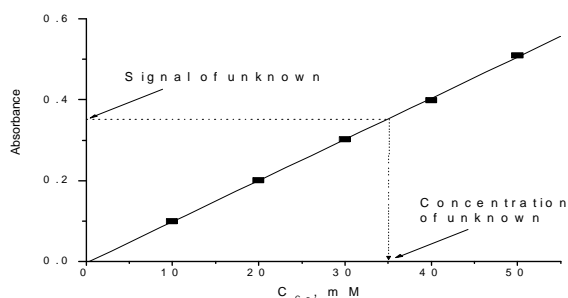


Fig. 1. Determination of $Co(III)$ by the calibration-curve method

עקומת כיוול יכולה להיות ליניארית בתחום קצר או רחב של ריכוזים, אך תמיד מגיעים לריכוז שבו מתחילה סטייה מליניאריות. עדיף, אך לא הכרחי לבצע את המדידות בתחום הליניארי של העקומה. השיפוע של עקומת כיוול יכול להשתנות כתלות במספר גורמים, כגון: טמפרטורה, לחץ ושינוי במטריצה.

הוכחת תקיפות עקומת הכיוול:

על מנת להוכיח את תקיפות עקומת הכיוול עלינו לרכוש סטנדרט של Co(III) מחברה אחרת עם תעודה אנליטית ולמדוד אותו כדוגמא. במידה והתוצאה שהתקבלה הינה בתחום הפיזור המותר, לאחר ביצוע תוכנה לבקרת תהליך SPC, עקומת הכיוול תאושר. ובמידה והתוצאה שהתקבלה הינה מחוץ לתחום המותר עקומת הכיוול תפסל ולא ניתן יהיה לבצע בדיקת כימות בשימוש בעקומה הפסולה.

היות והמכשירים תלויים בהרבה תנאים פיזיקאליים וסביבתיים, עלינו תמיד לבדוק את תקיפות עקומת הכיוול לפני ואחרי בדיקת הדוגמא האמיתית, כמוכן יש לתעד את כל הפעילות לצורך הוכחה.

השאלה מתי יש לערוך כיוול ומתי ניתן להסתפק בוולידציה (תקיפות של עקומת הכיוול)?

אנו דנים ברגע זה בשני נושאים שונים ומהותיים, כאשר כיוול המערכת מתבצעת לפי הוראות ספק המכשיר (למכשירים קריטיים נדרש כיוול פעם עד פעמיים בשנה). כפי שדווחתי לעיל שהכיוול מתבצע על ידי ספק מוסמך שהוא צד בלתי תלוי.

מכשיר שעבר כיוול מחייב ביצוע ולידציה (תקיפות) לפני ואחרי כל בדיקה. הוולידציה מתבצעת על ידי הזרמת דוגמת סטנדרט עם ריכוז ידוע הכולל תעודה אנליטית חתומה על ידי מאשר התעודה COA (כמתואר בתרשימי בקרה) על מנת שנוכל לבצע ביקורת על תהליך הבדיקה ואמינות התוצאה. הפעולה הזו מתבצעת במעבדות המוסמכות אפילו בשימוש במכשירים נייחים. **במיוחד, כשמדובר במכשיר מיטלטל, לא היה עולה בדעתי בשום פנים ואופן לאשר תוצאת מדידה שלא קדם לה תהליך של וולידציה לפני ואחרי כל מדידה! (לא ראיתי תיעוד שנעשית וולידציה כזו).**

במקרה כזה, ביצוע כיוול מלא הכולל עקומת כיוול מבוקר בביקורת תקופתית, כל ששה חודשים למשל לפי מה שנקבע, הוא הכרח שאסור להתפשר עליו.

ביקורת תקופתית ללא כל התהליך המבוקר שתיארתי לעיל עומדת בסתירה מוחלטת לאושיות המקצוע והופכת את המדידה האנליטית למשהו שאיננו יכול לעבור את סף המינימום המדעי המוכר. לעולם לא הייתי חותם על תוצאות מדידה בתנאים הנוכחיים.

אני מבקש להוסיף עוד הערת אגב חשובה: לא בחנתי את מכשיר הנשיפה, ועדותי מניחה שהמכשיר מכיל רכיבים מושלמים ובצורה מושלמת. אני יודע שהנושא במחלוקת אבל אין לי יסוד

עובדתי להעמיד אותו במבחן, וזו גם איננה מומחיותי. אולם, למשל, אינני בטוח כלל ועיקר שהבדיקה האלקטרוכימית שמבצע תא המדידה שבמכשיר עונה על המוצהר. תהליך חימצון חוזר המבוצע בתא כזה, על פי טבעו איננו סלקטיבי, ואיננו מפריד אלכוהול מחומרים אחרים בעלי מאפיינים דומים. מי שטוען שהוא מספק תא מדידה מיוחד, שיש לו ביצועים חורגים, והוא למשל איננו "מתבלבל" ומזהה אתנול באופן סלקטיבי מחומרים שמאפייני תוצר הבדיקה שלהם זהה, עליו הנטל להעמיד את הגלאי למבחן תקפות, והתקפות הספציפית הזו מחייבת וולידציה בבדיקה תקופתית. כלומר צריך להיות תהליך מבוקר לאימות הביצוע של תא המדידה המכונה גלאי EC.

(שאלתי את עו"ד קולקר אם יש תיעוד שלפיו נעשית וולידציה של הסלקטיביות של שני הגלאים, IR ו-EC ונאמר לי שמועבר בהם רק חומר אחד דהיינו סטנדארט של אתנול!!!).

בדרך כלל שמדברים על גלאי סלקטיבי פירושו של דבר שהוא מזהה וקובע אך ורק את החומר הרצוי. לכן אין שום סיבה וצורך בעולם להשקיע בהתקנת עוד גלאי נוסף, שהוא ידוע כגלאי לא סלקטיבי בזה שהוא מודד בליעות באורך גל מסוים לחומרים לא זהים כימית, ובכך הוא מזייף את התוצאה תמיד כלפי מעלה. אם הגלאי האחד סלקטיבי והסלקטיביות עוברת וולידציה, המדידה תקפה עם גלאי אחד. לא ראיתי שום תיעוד על הסלקטיביות הזו.

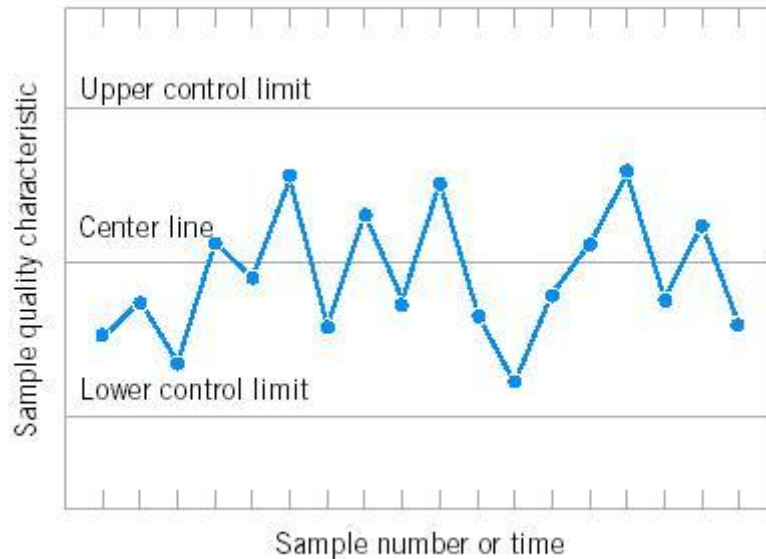
תרשימי בקרה SPC (Statistical Process Control):

מטרות שימוש בתרשימי בקרה:

- בקרת התהליך ושמירה על יציבותו
 - הכרת אופן השתנות התהליך
 - כלי לשיפור תהליך- זיהוי וסילוק "סיבות מיוחדות" (המעידות על חריגה מהשתנות אקראית) הפוגעות בתפקוד התהליך וגורמות לשונות גבוהה. מקורות לסיבות מיוחדות: חומר גלם, מכונות, כלים, שיטות עבודה ואנשים.
- בתהליך העבודה המשטרית, כפי שהוצג לי אין כל בקרה או מעקב אחר תהליך המדידה. הבדיקות שנעשות הן נקודתיות, ומנותקות מרצף מבוקר כלשהו למיטב ידיעתי. במכשיר במדינה אחרת הוצגה לי דרישה לציד את המכשיר בזכרון המאפשר לעקוב אחר 1000 בדיקות אחרונות, מנגנון המאפשר את הבקרה המחייבת הזו.

תרשים בקרת תהליך control chart

■ כל הליך בקרה מחייב רישום ומעקב. תרשים בקרה-הינו הצגה גראפית של מידת השתנות התהליך במאפיין הנמדד לאורך תקופת זמן מוגדרת. במקרה זה מדובר בסטנדארט הבקורת, והתוצאות שנמדדות לו.



A typical control chart.

גבולות בקרה- הגבולות לנקיטת פעולה מתקנת

גבול בקרה עליון UCL = Upper Control Limit

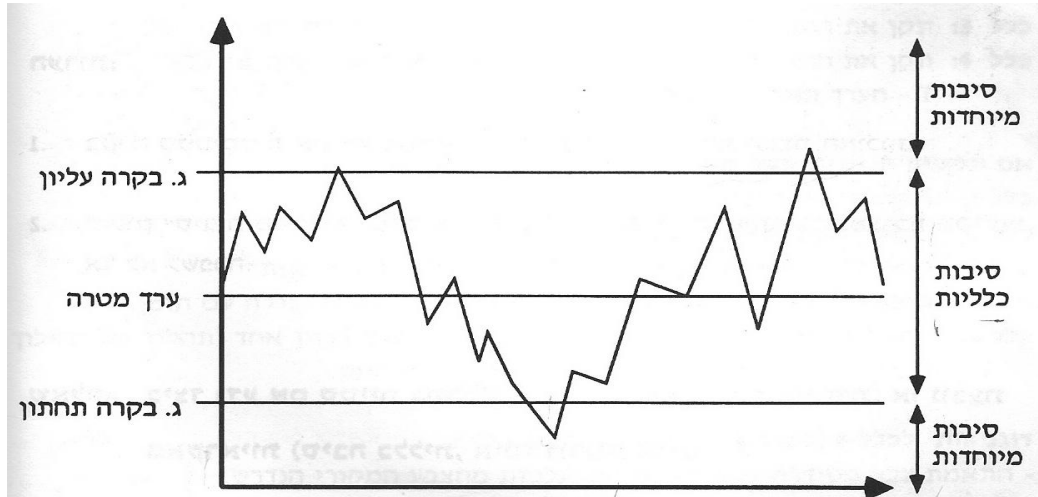
גבול בקרה תחתון LCL = Lower Control Limit

הקו האמצעי (center line) CL-מבטא את הערך הממוצע של המשתנה שאנו בודקים גבולות אלה מחושבים עפ"י המדידות בפועל מהתהליך והם מצויים במרחק של 3 סטיות תקן משני צדדיו של קו האמצע CL.

שינוי בתהליך:

- בכל תהליך ישנה השתנות עם הזמן, השתנות שיש חובה לעקוב אחריה. ההשתנות יכולה לנבוע מ:
 1. גורמים אקראיים - common causes, הנובעים מהמערכת עצמה או תפקודה בתנאים נורמאליים.
 2. גורמים מיוחדים - special causes, קשור לאירועים לא צפויים כמו תקלות.
- תהליך שהשוונות בו נובעת רק עקב גורמים אקראיים הינו תהליך בבקרה סטטיסטית. זהו תהליך יציב בעל התנהגות אקראית, (אין חריגה מגבולות הבקרה ואין התנהגות מגמתית).

- תהליך שבו יש השפעה של גורמים מיוחדים הינו תהליך שאינו בבקרה. בתהליך בלתי יציב – ישנן חריגות מגבולות הבקרה ולכן יש לברר מה הן הסיבות לשינויים ולנקוט בפעולות מתקנות.



מבחנים לאיתור קיומן של סיבות מיוחדות General Electric

<p>1. נקודה אחת מחוץ לאיזור A</p>	<p>2. 9 נקודות עוקבות מצויות באיזור c או מחוץ לו</p>
<p>3. 6 נקודות עוקבות מצויות במגמה קבועה של עלייה או ירידה</p>	<p>4. 14 נקודות עוקבות משתנות לסירוגין כלפי מעלה וכלפי מטה</p>
<p>5. 2 נקודות מתוך 3 נקודות עוקבות מצויות באיזור A או מחוץ לו</p>	<p>6. 4 נקודות מתוך 5 נקודות עוקבות מצויות באיזור B או מחוץ לו</p>
<p>7. 15 נקודות עוקבות מצויות באיזור C (מעל ומתחת לקו המרכזי)</p>	<p>8. 8 נקודות עוקבות מצויות משני צידי הערך המרכזי כאשר אף אחת מהן אינה מצויה באיזור C</p>

מסקנות:

על מנת לקבל תוצאות אמינות ומדויקות לצורך קבלת החלטות עלינו לקיים את התנאים הבאים:

1. מכשיר מכויל ע"י גורם מוסמך.
 2. שימוש בשיטה תקיפה (וולידית).
 3. שימוש בחומר ייחוס או סטנדרטים מאושרים עם תעודות אנליזה COA.
 4. קביעת אי-ודאות לשיטה בכל רמות הריכוזים.
 5. שימוש בתוכנה לבקרת תהליך SPC.
 6. בניית עקומת כיוול ובדיקת תקיפותה ע"י מדידה של סטנדרט מספק אחר עם תעודה אנליטית COA.
 7. להשתתף במבחני מיומנות. (ראה נספח 3) (בנספח 3 יש תוצאות שנמדדות במעבדה העומדת בכללים, בשיטות אנליטיות שונות על דוגמאות עיוורות ששולח היצרן למדידה. בנספח שהוא תגובת היצרן אפשר למצוא מה המדידה המדויקת ואת טווח השגיאות המותר בכל דגימה- טווח שהוא מרשים למדי למי שסבור שמדובר במדידות שאין בהם סטייה או אי וודאות. עיון בנספח 3 ילמד את המעיין עד כמה מדובר בעניין מהותי מאד למי שמבקש ללמוד מה משמעות המדידה בינשוף)
 8. התוצאה תועבר עם הערכת אי-וודאות.
- בכל מקרה יש חובה לקבוע סף אכיפה שונה מהסף החוקי לפי החישובים והעקרונות שפירטתי לעיל כדי למנוע מדידה שהיא בתחום הספק, וכן יש לבצע בדיקה מעמיקה של הגורם הפיזיולוגי ומקדם אי הוודאות שלו על ידי המומחים לזה.

המלצות:

היות ואנחנו דנים בשיטה לקביעת ריכוז האלכוהול בשיטה הספקטרופוטומטרית ע"י שימוש במכשיר Alcotest 7110, MK III IL, עם שני גלאים (IR & EC), אשר נמצא בשרות המשטרה. נמצא כי ע"פ השיטה המתוארת בסעיף המסקנות במשטרה לא מקפידים ומתעלמים מרוב הסעיפים 1-8, ולכן התוצאה המתקבלת מהמכשיר לא קבילה ואינה אמינה, ללא ערכי אי-וודאות וללא יכולת הוכחת עקיבות ותיעוד. תוצאות של מדידה כזו פסולות ולא ניתנות ל"ריפוי".

מכשיר Alcotest 7110, MK III IL יכול לתת תוצאות אמינות ומדויקות רק בתנאי קיום תהליך מסודר ותקין (סעיפים 1-8 שהוזכרו מעלה). על מנת לנהוג בדרך מדעית וחוקית מקובלת יש להיצמד למכשירים שתוכננו והוכחו כתואמים את התקנים הבינלאומיים, לקבוע תחזוק ובקרה במעבדה מבוקרת לפי התקן הבינלאומי והישראלי איזו 17025, ולהקפיד על תפעול המכשיר בידיים מיומנות. הדבר מבוצע יום יום בכל המגזר האזרחי, ואין מקום לנהוג אחרת בשירות הציבורי.

מאשר,



דר' נעים פזע

מנהל מעבדה אנליטית מוסמכת

amc technical brief

Editor: M Thompson AMC Technical Brief No.17 July 2004 © Royal Society of Chemistry 2004

The amazing Horwitz function

Collaborative trials

For many years Dr William Horwitz has been well known as an advocate of the collaborative trial or, using the more correct IUPAC terminology, the interlaboratory method performance study. In collaborative trials, the organiser distributes a duplicated set of test materials to the participant laboratories, which analyse them blind by a strictly defined method. The results are returned to the organiser, who calculates the estimates (S_r and S_R) of the repeatability and reproducibility (between laboratory) standard deviations. These statistics are taken as measures of the performance of the analytical method. Thousands of analytical methods (mostly in food analysis) have been subjected to a collaborative trial and Bill Horwitz made a close study of the results.

The Horwitz 'trumpet'

With so many results to hand, he noticed a striking pattern in the relative standard deviations. As the concentration of the analyte decreased over two orders of magnitude, the relative standard deviation of reproducibility (RSDR) increased by a factor of two. So at 100% concentration of analyte the RSDR was about 2%, at 1% the RSDR was about 4%, and at 0.01% (100 ppm) the RSDR was about 8%. This pattern persisted at least down to sub-ppm levels. These findings gave rise to the famous 'Horwitz Trumpet'¹, which depicts the relationship expressed as a two-sided one-sigma confidence interval (Figure 1).

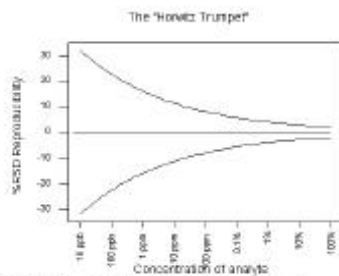


Fig 1. The "Horwitz Trumpet". Purists may object to negative RSD values—the lines are best regarded as confidence boundaries.

A remarkable aspect of this was that the results of collaborative trials seemed to obey this law regardless of the nature of the analyte and the test material, or the physical principle underlying the measurement method.

Moreover, the precision did not improve with time, despite the enormous strides in analytical technology: counter-intuitively, it was found that collaborative trials conducted in the 1920s gave results falling on the same curve as those conducted in 1990s.

Collaborative trial data

Of course, the results from all of these RSDR values did not all fall exactly on the implied mathematical line. There are a number of obvious reasons for that. First each value of RSDR was estimated from small samples of results (the typical 10-20 participants is 'small' by statistical standards) and had a correspondingly large standard error. An estimated RSDR could easily vary by $\pm 30\%$ relative. This factor alone accounts for about a half of the scatter around the mathematical line. Second, RSDR values vary somewhat *within* a single method, especially at concentrations less than about 50 times the detection limit. Finally, some methods have inherently higher between-laboratory precision than others by a small degree. Nevertheless, when this large dataset was considered as a whole, the median trend was extraordinarily close to Bill Horwitz's very simple law.

The mathematical form of the function

The functional form of the Horwitz relationship is more easily perceived if the traditional trumpet is replaced by the mathematically equivalent relationship between predicted reproducibility standard deviation σ_H and concentration c , namely

$$\sigma_H = 0.02c^{0.8495}$$

or, in logarithmic form, the linear equation

$$\log_{10} \sigma_H = 0.8495 \log_{10} c - 1.6990$$

where σ_H and c are mass ratios. This is a simple power law but with a very strange exponent of 0.8495 ($= 1 - \log_{10} 2/2$).

The linearised Horwitz function as expressed above suggests a useful way to look at analytical systems empirically. Applied to Horwitz's compilations of collaborative trial data up to 1996 (over 4000 results), it shows that the function is slightly pessimistic at high concentrations (above 10% m/m) and more noticeably so at low trace concentrations. Below about 10 ppb, we see a tendency for an invariant RSD of about 20-25%. This is because a method with a higher RSD would hardly provide any useful quantitative information: results would tend to be below the detection limit.²

Moreover, the empirical exponent for the region between 10 ppb and 10% m/m is not exactly as given in the Horwitz function but closer to 0.824. But despite these small deviations, the Horwitz function is still impressive, as can be seen in Figure 2.

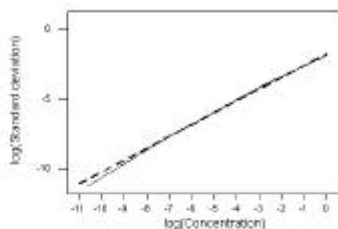


Fig 2. Trend of data from collaborative trials (shown as a lowest fit, solid line) compared with the Horwitz function (dashed line). The systematic deviation below about 10 ppb is apparent. Units are mass fractions (e.g. 1% = 0.01, 1 ppm = 10^{-6}).

Compilations of data from proficiency tests show similar functions. For example, early data from FAPAS (a foodstuffs proficiency test scheme) gave an excellent fit to a Horwitz-style function³, of the form $\sigma = 0.023c^{0.825}$. This indicates a slightly lower precision than collaborative trials, but that is hardly surprising: proficiency test data include uncertainty due to variation in analytical method, obviously not present in collaborative trials.

A benchmark

The Horwitz function is now widely used as a benchmark for the performance of analytical methods, via a measure called the 'Horrat' which is defined as $\text{Horrat} = s_R / \sigma_H$.

An analytical method that during collaborative trial gives Horrats that are substantially worse than unity is regarded as flawed and requiring improvement or rejection. The function also became a benchmark for performance in some important proficiency tests, by equating the Horwitz reproducibility standard deviation with the sigma-value used to calculate z-scores. The rationale for this latter decision is that the Horwitz law describes a fitness for purpose criterion in many application areas.⁴

Generality

While it is thus widely useful, it would be unreasonable to expect the Horwitz function to cover every contingency. Applications where very high accuracy is required readily spring to mind, and there is evidence that laboratories can fulfil the enhanced requirement. Never the less, the function often seems applicable to areas other than food analysis. A startling instance of this generality comes from a recent interlaboratory study of the analysis of a volcanic glass by microprobe methods (laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry and electron probe).⁵ This test

material, and analytical method employed, could hardly be more remote from the materials and methods that provided the original Horwitz data, especially as the mass of material analysed in LA-ICP-MS is only a few microgrammes. The data (Figure 3) conform with the Horwitz function to a remarkable degree.

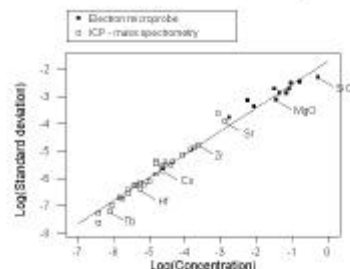


Fig 3. Reproducibility (between laboratory) standard deviation vs. concentration obtained by microprobe methods (points), compared with the Horwitz function (line). Each point is a different element.

An explanation of the function?

As well as being useful, the Horwitz Trumper is a feature of considerable theoretical interest. It is hard to avoid the assumption that a simple mathematical law that describes the behaviour of large numbers of methods over at least six orders of magnitude of analyte concentration must have some inherent meaning and deserves serious consideration. So far, though, nobody has managed to explain the strange empirical exponent from basic principles, although several people have made conjectures. Are we seeing the manifestation of a physical law here, or is there a psychological basis, perhaps to do with our perception of fitness for purpose? There is a sure-fire paper in *Nature* waiting for somebody!

Biographical

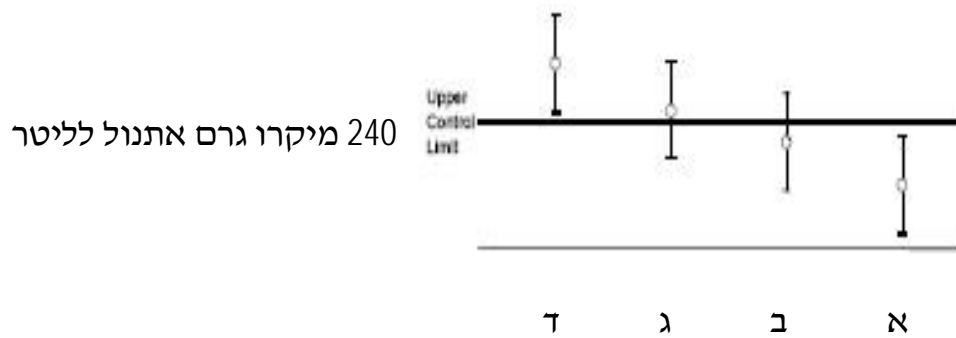
Bill Horwitz has now retired after 57 years [sic] with the FDA. He was given a unique personal award by AOAC International in 1995, and the Boyle Medal by the Analytical Division of the RSC in 2000. See *Chemistry International*, 2000, 22 (No 6 November) for further biographical details.

References

1. W Horwitz, L R Kamps, K W Boyer, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1980, 63, 1344.
2. M Thompson and P J Lowthian, *JAOAC Internat.*, 1997, 80, 676-679.
3. M Thompson and P J Lowthian, *Analyst*, 120, 271-272.
4. M Thompson, *Analyst*, 1999, 124, 991.
5. P J Potts, M Thompson, and S Wilson, *Geostandards Newsletter*, 2002, 26, 197-235.

This Technical Brief was prepared by the Statistical Subcommittee of the AMC.

נספח מס' 2



מקרה א: תוצאה שהתקבלה 180 מיקרו גרם לליטר ערך אי הוודאות לאחר חישוב הינו (+/-) 43.2 לכן התוצאה המתקבלת עם ערך אי הוודאות הינה בתחום 137 ועד 224 מיקרו גרם לליטר נמצא מתחת לגבול העליון 240 מיקרו גרם לליטר.

מקרה ב: תוצאה שהתקבלה 220 מיקרו גרם לליטר ערך אי הוודאות לאחר חישוב הינו (+/-) 52.8 לכן התוצאה המתקבלת עם ערך אי הוודאות הינה בתחום 165 ועד 275 מיקרו גרם לליטר. הממוצע נמצא מתחת לגבול העליון 240 מיקרו גרם לליטר אך פיזור התוצאה מגיע לערך שהוא מעל לגבול העליון.


מקרה ג: תוצאה שהתקבלה 260 מיקרו גרם לליטר ערך אי הוודאות לאחר חישוב הינו (+/-) 62.4 לכן התוצאה המתקבלת עם ערך אי הוודאות הינה בתחום 200 ועד 320 מיקרו גרם לליטר. הממוצע נמצא מעל לגבול העליון 240 מיקרו גרם לליטר אך פיזור התוצאה מגיע לערך שהוא מעל לגבול העליון.

מקרה ד: תוצאה שהתקבלה 320 מיקרו גרם לליטר ערך אי הוודאות לאחר חישוב הינו (+/-) 76.8 לכן התוצאה המתקבלת עם ערך אי הוודאות הינה בתחום 245 ועד 395 מיקרו גרם לליטר ונמצא מעל הגבול העליון במקרה הזה ניתן יהיה סטטיסטית לאכוף.

הערה: יש לציין שלא נלקח בחשבון ערכי אי הוודאות הנתרמת מהדיגום של הנבדקים (פיזיולוגיה), החישוב קובע את ערכי אי הוודאות למכשיר אנליטי ע"פ הערכת סטיית התקן המוגדרת בחצוצרת הורוביץ.

717800

PERFORMANCE EVALUATION

First Choice for Quality | 

Off-study
WP08-4-144

RT2952
RTC Labcode

11-Nov-2008 through 14-Dec-2008

US EPA Labcode

Thank you for participating in study WP08-4-144. Additional information about this study may be found online at www.rt-corp.com. If you have any questions or comments about this study please contact me.

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. RTC is accredited by A2LA to perform PT programs for the scope of accreditation under A2LA certificate 2122.01. A laboratory may not claim endorsement by A2LA or any other federal agency.

This report may contain data that are not covered by the A2LA accreditation.

Sincerely,



Christopher Rucinski
Quality Director

2931 Soldier Springs Road
Laramie, WY 82070
(307) 742-5452
www.rt-corp.com





WP08-4-
Concluded 12/14/



WP08-4
Concluded 12/14

Dataset
Dataset 1

Accreditors

Evaluations of this dataset will be sent to the accreditor(s) listed below using your laboratory's labcode listed above each accrediting agency. If any of the information listed below is incorrect, please contact RTC immediately.

Demands

Analysis
SM/APHA 5210 B 21st ED (2005)

Method Number 2013500

	Result Units	Assigned Value	Accept.	Z	Evaluation
Biochemical oxygen demand (BOD) 1, 3, 4 1530 / 1428 - Lot 013315	73.0 mg/L	59.30	29.8 to 88.8	1.39	Acceptable

Analysis
SM/APHA 5310 B 21st ED (2005)

Method Number 20137504

	Result Units	Assigned Value	Accept.	Z	Evaluation
Total organic carbon (TOC) 1, 3, 4 2040 / 1426 - Lot 013315	60.0 mg/L	59.20	48.8 to 68.6	0.25	Acceptable

Minerals

Analysis
SM/APHA 4500-CI D 21st ED (2005)

Method Number 20079805

	Result Units	Assigned Value	Accept.	Z	Evaluation
Chloride 1, 3, 4 1575 / 1451 - Lot 012319	87.0 mg/L	87.50	74.9 to 100	-0.12	Acceptable

Miscellaneous Analytes

Analysis
SM/APHA 2540 D 21st ED (2005)

Method Number 20051007

	Result Units	Assigned Value	Accept.	Z	Evaluation
Residue-nonfilterable (TSS) 1, 3, 4 1950 / 1430 - Lot 012121	48.0 mg/L	44.90	35.9 to 53.8	1.04	Acceptable

Analysis
SM/APHA 4500-CI B 21st ED (2005)

Method Number 20078200



WP08-4
Concluded 12/14

Miscellaneous Analytes (continued)

Analysis
SM/APHA 4500-Cl B 21st ED (2005)

(continue)
Method Number 200792

	Result Units	Assigned Value	Accept.	Z	Evaluation
Total residual chlorine 1, 3, 4 1940 / I-033 - Lot 012575	0.66 mg/L	0.66	0.484 to 0.840	-0.20	Acceptable

Analysis
SM/APHA 4500-Cl D 21st ED (2005)

Method Number 200798C

	Result Units	Assigned Value	Accept.	Z	Evaluation
Bromide 1, 4, 5 1540 / I-245 - Lot 012903	7.0 mg/L	7.19	5.11 to 8.27	-0.53	Acceptable

Analysis
SM/APHA 4500-H+ B 21st ED (2005)

Method Number 2010500

	Result Units	Assigned Value	Accept.	Z	Evaluation
pH 1, 3, 4 1800 / I-027-100 - Lot 013313	5.88 Units	5.85	5.65 to 6.05	0.45	Acceptable

Analysis
SM/APHA 5320 B 21st ED

Method Number C

	Result Units	Assigned Value	Accept.	Z	Evaluation
Adsorbable organic halogens (AOX) 4 4345 / I-247 - Lot 012813	940.0 µg/L	868.00	594 to 1040	1.21	Acceptable

End of Dataset 1



WP08-4-1
Concluded 12/14/

Sample Information

Demand

PEI-026 / Lot {EncryptedLotCode}

	Units	Assigned Value	Study Mean	Study Std. Dev.	Gravimetric Value
Biochemical oxygen demand (BOD) 1530 Demands	mg/L	59.30	91.00	13.90	93.6 ± 0.784
Total organic carbon (TOC) 2040 Demands	mg/L	59.20	58.40	2.45	58.6 ± 0.304

pH 100mL

PEI-027-100 / Lot {EncryptedLotCode}

	Units	Assigned Value	Study Mean	Study Std. Dev.	Gravimetric Value
pH 1900 Miscellaneous Analytes	Units	5.85	5.86	0.07	5.85

Residue

PEI-030 / Lot {EncryptedLotCode}

	Units	Assigned Value	Study Mean	Study Std. Dev.	Gravimetric Value
Residue-nonfilterable (TSS) 1960 Miscellaneous Analytes	mg/L	44.90	45.60	2.71	46.8 ± 0.239

Total Residual Chlorine

PEI-033 / Lot {EncryptedLotCode}

	Units	Assigned Value	Study Mean	Study Std. Dev.	Gravimetric Value
Total residual chlorine 1940 Miscellaneous Analytes	mg/L	0.66	0.66	0.05	0.667 ±

Anions

PEI-051 / Lot {EncryptedLotCode}

	Units	Assigned Value	Study Mean	Study Std. Dev.	Gravimetric Value
Chloride 1575 Minerals	mg/L	87.50	87.60	4.36	87.4 ± 0.463

Bromide

PEI-246 / Lot {EncryptedLotCode}

	Units	Assigned Value	Study Mean	Study Std. Dev.	Gravimetric Value
Bromide 1640 Miscellaneous Analytes	mg/L	7.19	7.34	0.46	7.19 ± 0.037

Total Organic Halides (TOX)

PEI-247 / Lot {EncryptedLotCode}

	Units	Assigned Value	Study Mean	Study Std. Dev.	Gravimetric Value
Adsorbable organic halogens (AOX) 4345 Miscellaneous Analytes	µg/L	869.00			896



WP08-4
Concluded 12/14

Definitions:

Assigned Value: Value attributed to a particular quantity and accepted, sometimes by convention, as having an uncertainty appropriate for a give purpose. See ISO Guide 43 for additional information.

Accept. Window: The range of values that constitute acceptable performance for a laboratory participation in this PT study.

Z: A Z-Score tells how a single data point compares to normal data. A Z-Score says not only whether a point was above or below average, but how unusual the measurement is. Generally, a method result with a Z-Score less than |2| is considered to be in control, a Z-Score between |2| and |3| is considered 'Questionable', but still within control and a Z greater than |3| is considered unacceptable and the method is out of control.

Study Mean: Statistical study mean calculated using a robust statistical model (RTC employs the 'Biweight Program'). Robust statistical techniques to minimize the influence that extreme results can have on estimates of the mean and standard deviation NOTE - These techniques assign less weight to extreme results, rather than eliminate them from a data set.

Study Std. Dev.: Standard deviation calculated from study data using robust statistics (Biweight).

Gravimetric Value: The prepared to value, determined by gravimetric means. The uncertainty associated to this value is standard uncertainty and based on RTC's gravimetric tolerances.

Program analyte accrediting footnotes

¹ NELAC

² EPA

³ Other

⁴ A2LA

⁵ NELAC Experimental