



Γεωργικά Φάρμακα III

Ενότητα 9: Μέθοδοι ανάλυσης γεωργικών φαρμάκων. Β' Μέρος.

Ουρανία Μενκίσογλου-Σπυρούδη
Τμήμα Γεωπονίας



Άδειες Χρήσης

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό υπόκειται σε άδειες χρήσης Creative Commons.
- Για εκπαιδευτικό υλικό, όπως εικόνες, που υπόκειται σε άλλου τύπου άδειας χρήσης, η άδεια χρήσης αναφέρεται ρητώς.



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης» έχει χρηματοδοτήσει μόνο τη αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.





Μέθοδοι ανάλυσης γεωργικών φαρμάκων. Β' Μέρος



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Περιεχόμενα ενότητας

1. Εκτίμηση Αξιοπιστίας των Μεθόδων ανάλυσης.
2. Όρια ανίχνευσης.
 - i. Όριο ανιχνεύσεως, Limit of Detection (LOD).
 - ii. Όριο ποσοτικού προσδιορισμού LOQ ή LOD.
3. Εκτίμηση του LOD & LOQ από τη σχέση: σήματος S /θορύβου N (S/N).
4. Έκφραση αποτελεσμάτων: εκφράζονται σε mg/kg σε συσχέτιση με το MRL.



Εκτίμηση Αξιοπιστίας των Μεθόδων ανάλυσης Επικύρωση μεθόδου- Method validation

Η αξιοπιστία (*reliability*) των μεθόδων ανάλυσης εξαρτάται:

- Εξειδίκευση, *specificity* /
Εκλεκτικότητα, *selectivity*

- Ακρίβεια, *accuracy*

Ανάκτηση, *recovery*

- Επαναληψιμότητα, *precision*

- Ευαισθησία μεθόδου, *sensitivity*

Ιδιαίτερη σημασία στην αξιολόγηση (*evaluation*) & επικύρωση (*validation*) των μεθόδων ανάλυσης.



Εκτίμηση Αξιοπιστίας των Μεθόδων ανάλυσης (1)

❓ Εξειδίκευση, *specificity* / Εκλεκτικότητα, *selectivity*

❓ **Εξειδίκευση** ικανότητα του **ανιχνευτή** (σε συνδυασμό με την εκλεκτικότητα της αναλυτικής μεθόδου) να διακρίνει τη συγκεκριμένη δ.ο.

π.χ. GC-MS -EI: ειδικός, όχι εκλεκτικός
GC-MS -MS ειδικός και εκλεκτικός

❓ **Εκλεκτικότητα:** ικανότητα της αναλυτικής μεθόδου (εκχύλιση, καθαρισμός, και ειδικά ο ανιχνευτής) να διακρίνει τη συγκεκριμένη δ.ο. που προσδιορίζεται μεταξύ των υπολοίπων ενώσεων του δείγματος.

π.χ. GC-ECD: εκλεκτικός, όχι ειδικός



Εκτίμηση Αξιοπιστίας των Μεθόδων ανάλυσης (2)

Ακρίβεια :

Η απόκλιση της μέτρησης από την πραγματική τιμή.
Περιγράφει την ορθότητα του πειραματικού αποτελέσματος
Εκφράζεται με το σφάλμα, error

- Αδυναμία και δυσκολία εκτίμησης επηρεάζεται από
 - Τυχαία σφάλματα (random errors) και
 - Συστηματικά σφάλματα (bias)

Προσδιορίζεται με ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΑΝΑΚΤΗΣΗΣ!!!

Σύγκριση του αποτελέσματος της ανάλυσης του δείγματος με γνωστό ειδικά παρασκευασμένο δείγμα

Ανάκτηση (R %) της ποσότητας που προστέθηκε στο δείγμα.



Εκτίμηση Αξιοπιστίας των Μεθόδων ανάλυσης (3)

- ❓ **Επαναληψιμότητα:** Πόσο κοντινές τιμές μετρήσεων λαμβάνονται από πολλές αναλύσεις του ίδιου δείγματος. διασπορά-

Τυχαία σφάλματα – αναλυτής, όργανα

Τυπική απόκλιση SD → εκφράζει την επαναληψιμότητα

Συντελεστής παρέκκλισης, CV

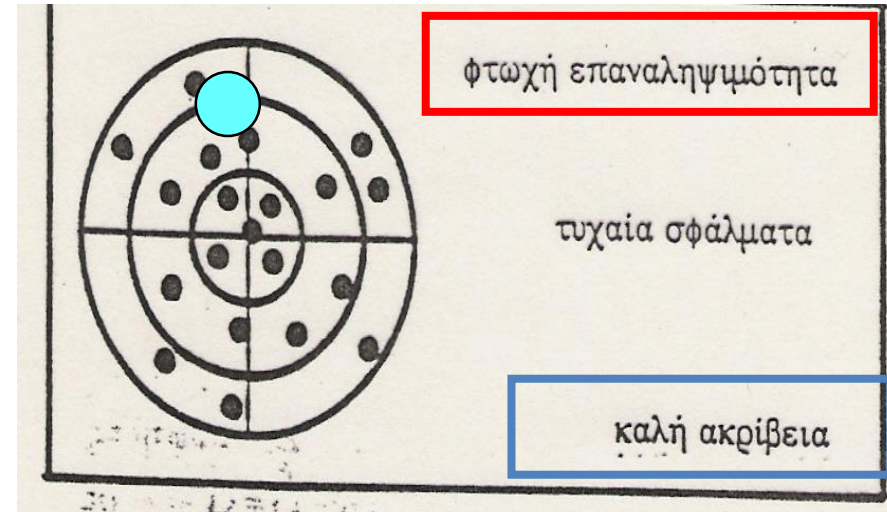
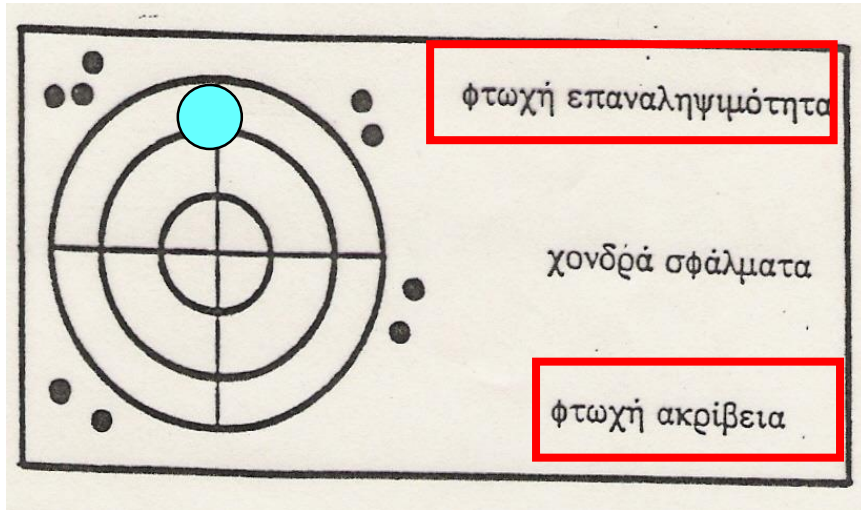
❓

$$CV = RSD = \frac{SD}{x} \times 100 \quad \text{διασπορά μετρήσεων}$$

Ενδοεργαστηριακή επαναληψιμότητα, *repeatability*
Διεργαστηριακή επαναληψιμότητα, *reproducibility*



Πραγματική τιμή



Εκτίμηση Αξιοπιστίας των Μεθόδων ανάλυσης (4)

❓ *Ευαισθησία μεθόδου*

$$S = \frac{dR}{dC}$$

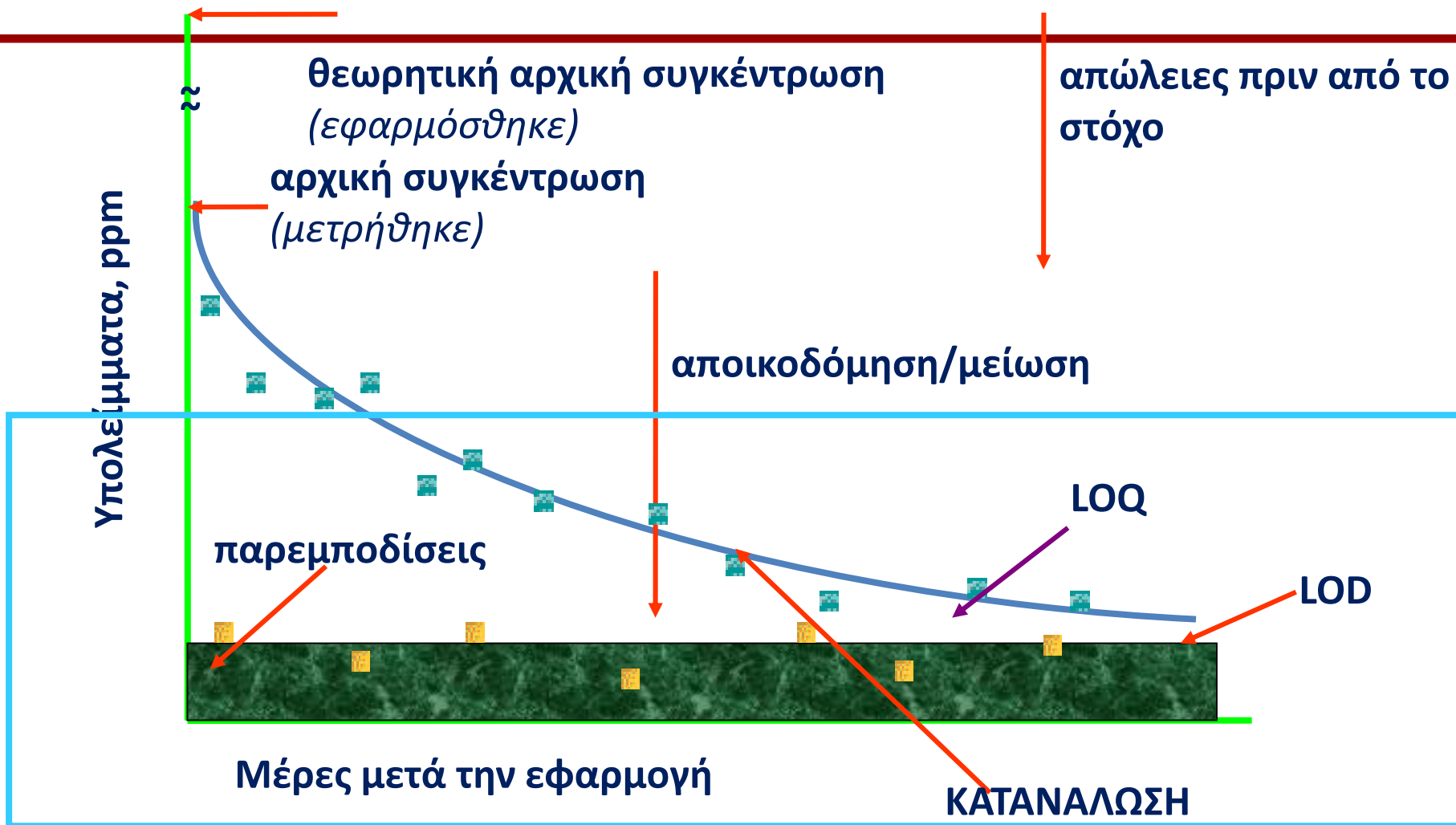
Το μέτρο της ικανότητας της μεθόδου ή του οργάνου να διακρίνουν μικρές διαφορές στη συγκέντρωση της ουσίας (γ.φ) που μετρείται.

Εξαρτάται από το όργανο και από το δείγμα.

Στη Γραμμική περιοχή καθορίζεται η κλίση καμπύλης αναφοράς και η επαναληψιμότητα.



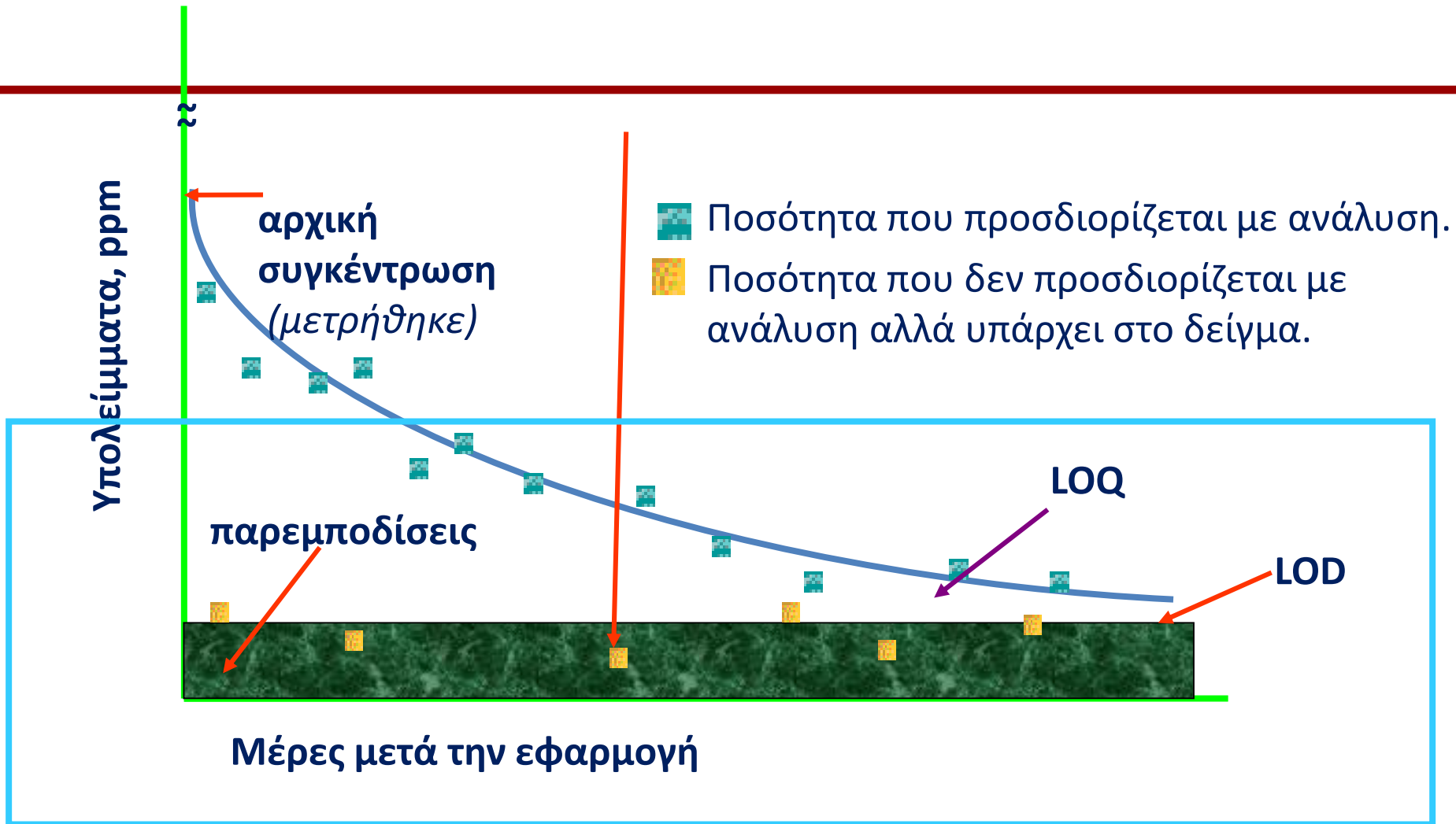
Όρια ανίχνευσης (1)



Υποθετική καμπύλη αποικοδόμησης/υποβάθμισης Φ.Π.



Όρια ανίχνευσης (2)



Υποθετική καμπύλη αποικοδόμησης/υποβάθμισης Φ.Π.



Όριο ανιχνεύσεως, Limit of Detection (LOD)

Η μικρότερη συγκέντρωση μιας ουσίας σε ένα δείγμα που μπορεί να ανιχνευθεί ποιοτικά αλλά όχι να προσδιορισθεί και ποσοτικά με ακρίβεια υπό τις ορισμένες αναλυτικές συνθήκες της μεθόδου.

Εξαρτάται από το σύστημα ανίχνευσης



Όριο ποσοτικού προσδιορισμού LOQ ή LOD

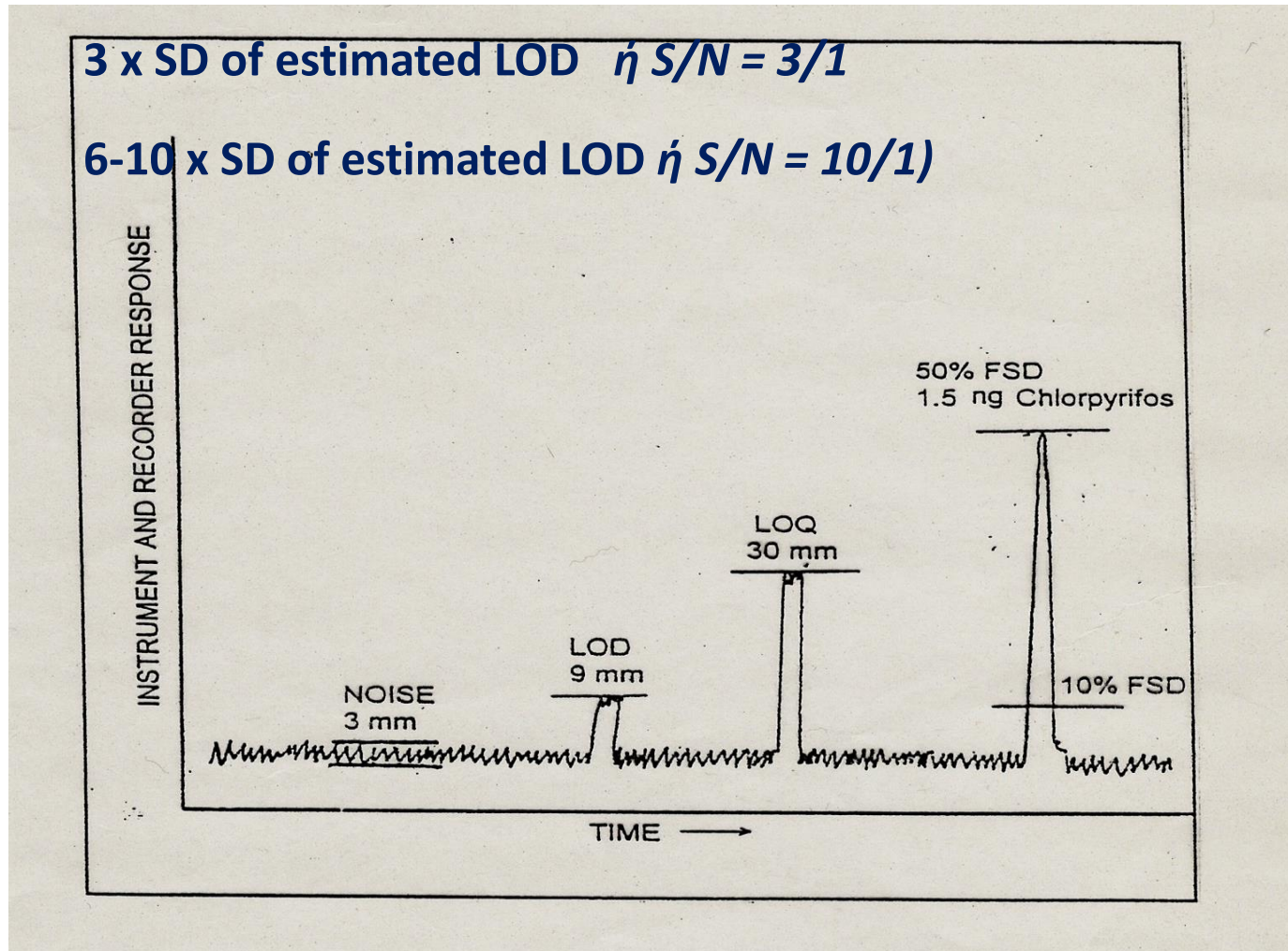
Limit of Determination (LOD ή LDM),
Limit of Quantitation (LOQ)

Η ελάχιστη συγκέντρωση ή ποσότητα μιας ουσίας σε ένα δείγμα που μπορεί να προσδιορισθεί ποσοτικά με αποδεκτή ακρίβεια και βεβαιότητα υπό τις ορισμένες αναλυτικές συνθήκες της μεθόδου.

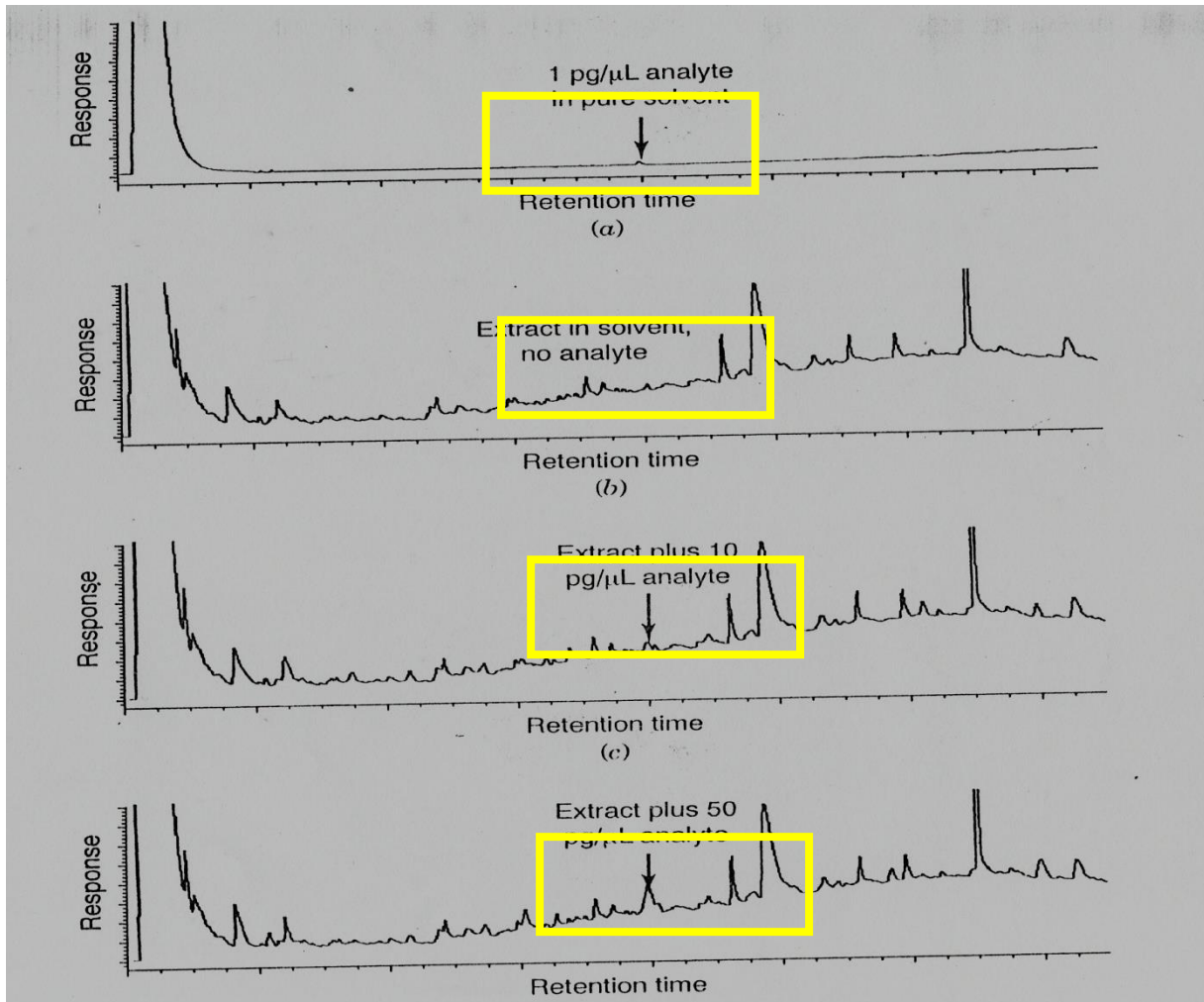
- Καθορίζεται για κάθε αναλυτική μέθοδο.*
- Όριο ποσοτικού προσδιορισμού > Όριο ανιχνεύσεως.*
- Στη νομοθεσία όταν το MRL ορίζεται στο όριο προσδιορισμού της μεθόδου αναφέρεται ως LOD MRLs.*



Εκτίμηση του LOD & LOQ από τη σχέση: σήματος S /θορύβου N (S/N) (1)



Εκτίμηση του LOD & LOQ από τη σχέση: σήματος S / θορύβου N (S/N) (2)



1 pg/μl

0 pg/μl

10 pg/μl

LOD

50 pg/μl

LOQ



Έκφραση αποτελεσμάτων: εκφράζονται σε mg/kg σε συσχέτιση με το MRL (1)

<LOD

LOD < mg/kg (ppm)/ μg/kg (ppb) < LOQ

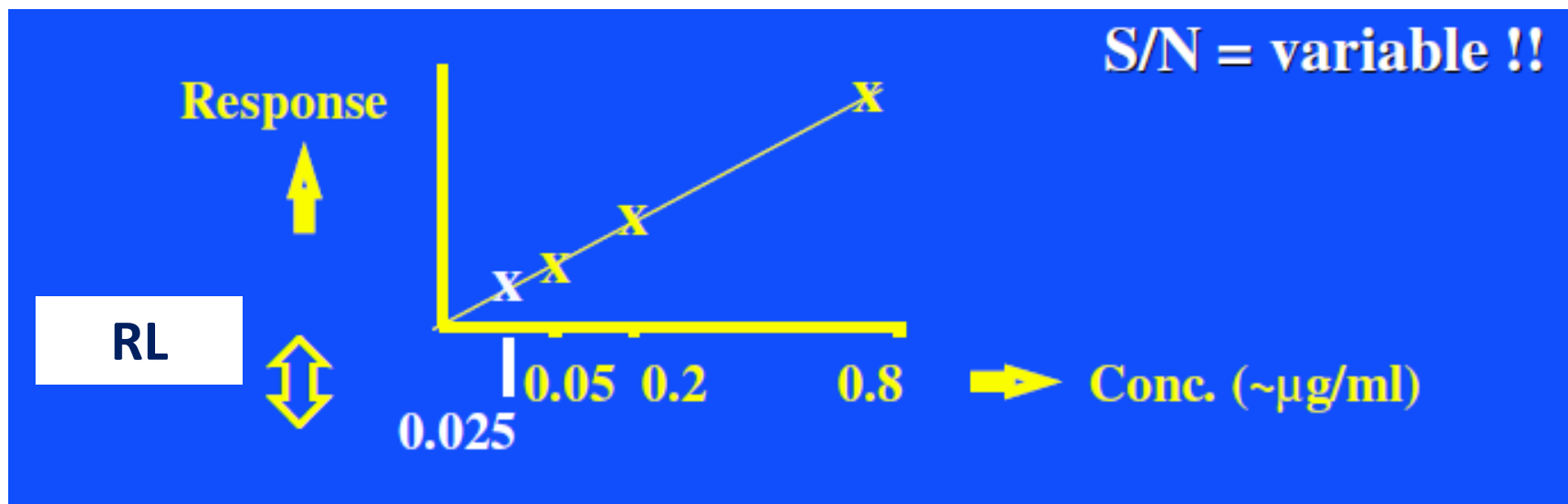
LOQ < ppm / ppb

Η τιμή LOD της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση αναφέρεται πάντα μαζί με τα αποτελέσματα των αναλύσεων.



Έκφραση αποτελεσμάτων: εκφράζονται σε mg/kg σε συσχέτιση με το MRL (2)

Όριο αναφοράς -reporting limit, RL- το κατώτερο όριο που το αποτέλεσμα μιας ανάλυσης με τη συγκεκριμένη μέθοδο αναφέρεται με ακρίβεια (σύμφωνα με την καμπύλη αναφοράς που δημιούργησε το Εργαστήριο ανάλυσης).



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/2)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Εικόνες/Φωτογραφίες
- Εικόνα 1,2,3,4: Εκτίμηση της ακρίβειας. Επεξεργασία Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.
- Εικόνα 5: Εκτίμηση του LOD & LOQ από τη σχέση: σήματος S /θορύβου N (S/N). Επεξεργασία Ο. Μενκίσογλου-Σπυρούδη.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/2)

- Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:
- Διαγράμματα
- Διαγράμματα 1,2. Υποθετικές καμπύλες αποικοδόμησης/υποβάθμισης Φ.Π. Αρχείο δεδομένων Ο. Μεκνίσογλου-Σπυρούδη.
- Διάγραμμα 3: Έκφραση αποτελεσμάτων: εκφράζονται σε mg/kg σε συσχέτιση με το MRL. Αρχείο δεδομένων Ο. Μεκνίσογλου-Σπυρούδη.



Σημείωμα Αναφοράς

- Copyright Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ουρανία Μενκίσογλου-Σπυρούδη. «Γεωργικά Φάρμακα ΙΙΙ. Μέθοδοι ανάλυσης γεωργικών φαρμάκων. Β΄ Μέρος.». Έκδοση: 1.0. Θεσσαλονίκη 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:
<https://opencourses.auth.gr/courses/OCRS516/>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά - Παρόμοια Διανομή [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>





Τέλος ενότητας

Επεξεργασία: Χρυσάνθη Χαρατσάρη
Θεσσαλονίκη, Εαρινό εξάμηνο 2013-2014



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

Σημειώματα

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

