

JAK WYZNACZA SIĘ PARAMETRY WALIDACYJNE

Dokładność i poprawność

Dr hab. inż. Piotr KONIECZKA



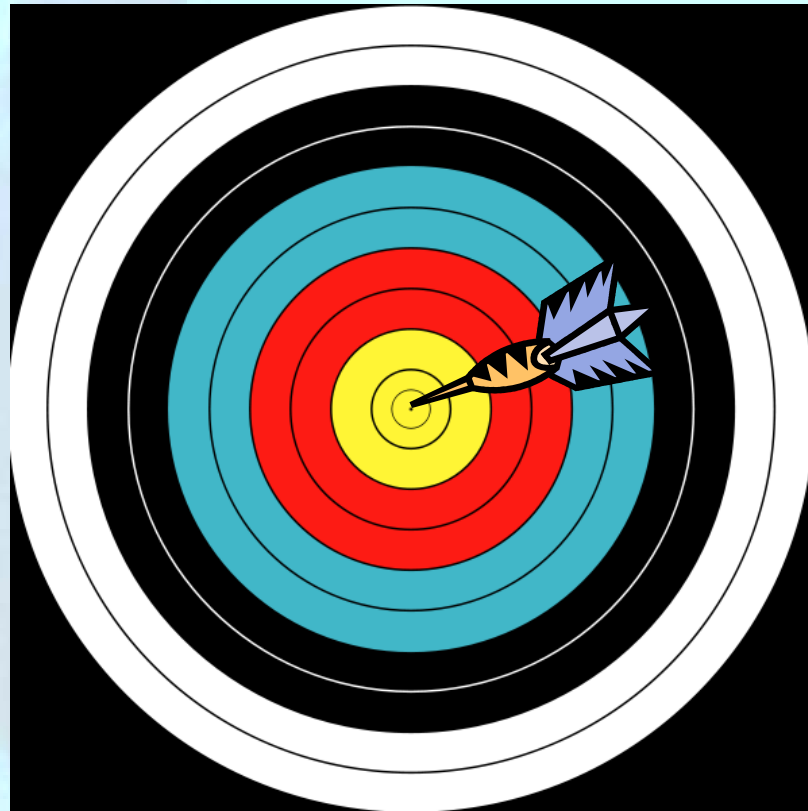
Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska
ul. G. Narutowicza 11/12
80-233 GDAŃSK



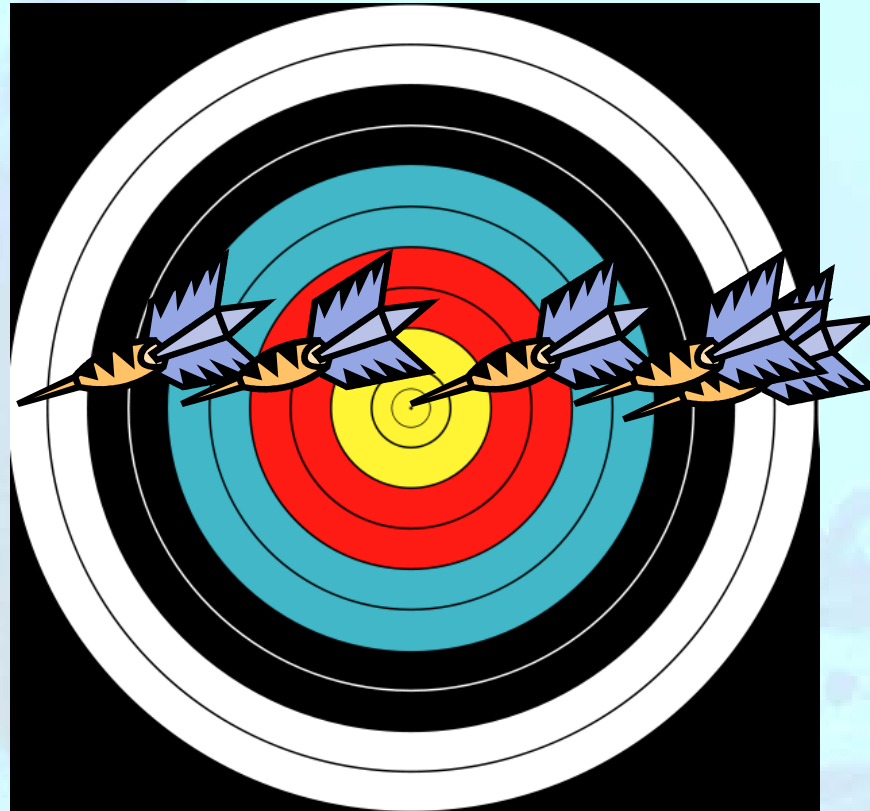
e-mail: kaczor@chem.pg.gda.pl
piotr.konieczka@pg.gda.pl

Pomiar dla próbki materiału odniesienia i porównanie wartości odniesienia z wartością obliczoną na podstawie uzyskanego pomiaru – **dokładność, poprawność.**

Dokładność (ang. *accuracy*) – stopień zgodności pomiędzy uzyskanym wynikiem pojedynczego pomiaru z wartością oczekiwaną (rzeczywistą).



Poprawność (ang. *trueness*) – stopień zgodności wyniku oznaczenia (obliczonego na podstawie serii pomiarów) z wartością oczekiwaną.



Na podstawie analizy powyższych definicji można stwierdzić, że dotychczasowe pojęcie „dokładności” zostało zastąpione terminem „poprawność”.

To poprawność jest parametrem, który określa zgodność wyników uzyskanych z zastosowaniem danej procedury analitycznej z wynikami rzeczywistymi (oczekiwanymi).

Na jej wielkość ma wpływ przede wszystkim wartość błędu systematycznego tej procedury analitycznej (ang. *bias*).

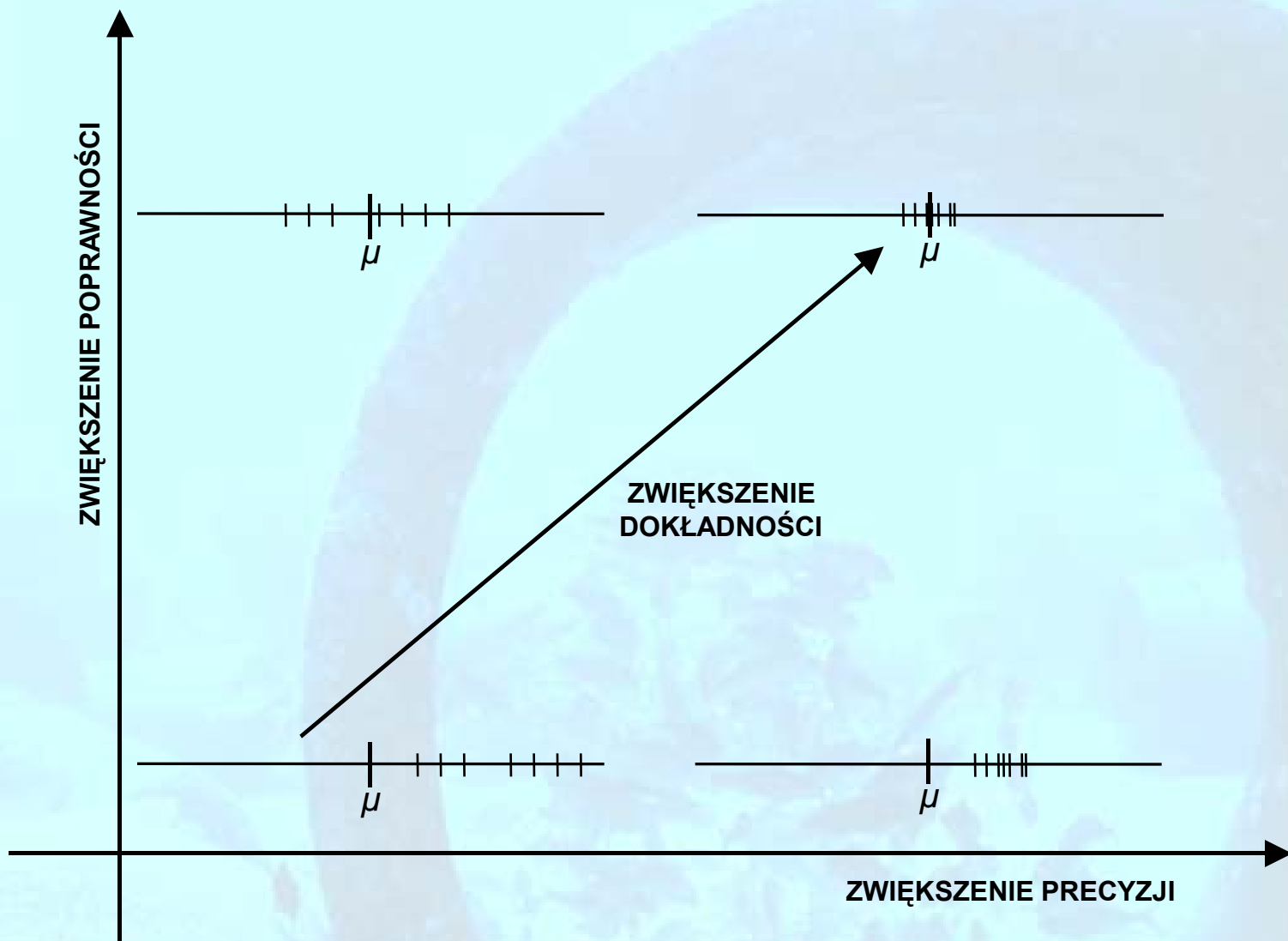
Dokładność stanowi połączenie poprawności i precyzji.

Im bowiem poprawniejsze i precyzyjniejsze są wyniki uzyskane z zastosowaniem danej procedury tym dokładniejszy będzie wynik pojedynczego pomiaru.

Porównanie dotychczasowych i nowo proponowanych definicji parametrów dotyczących dokładności i precyzji

Podejście klasyczne	Podejście zalecane przez VIM
<p>Dokładność – stopień zgodności między wynikiem pomiaru (oznaczenia) lub</p> <p>średniej z serii a wartością rzeczywistą mierzonej wielkości.</p>	<p>Dokładność – stopień zgodności między wynikiem pojedynczego pomiaru z wartością oczekiwaną.</p>
	<p>Poprawność – stopień zgodności między wynikiem oznaczenia (obliczonym jako średnia arytmetyczna z serii wyników) z wartością oczekiwaną.</p>

VIM - International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology

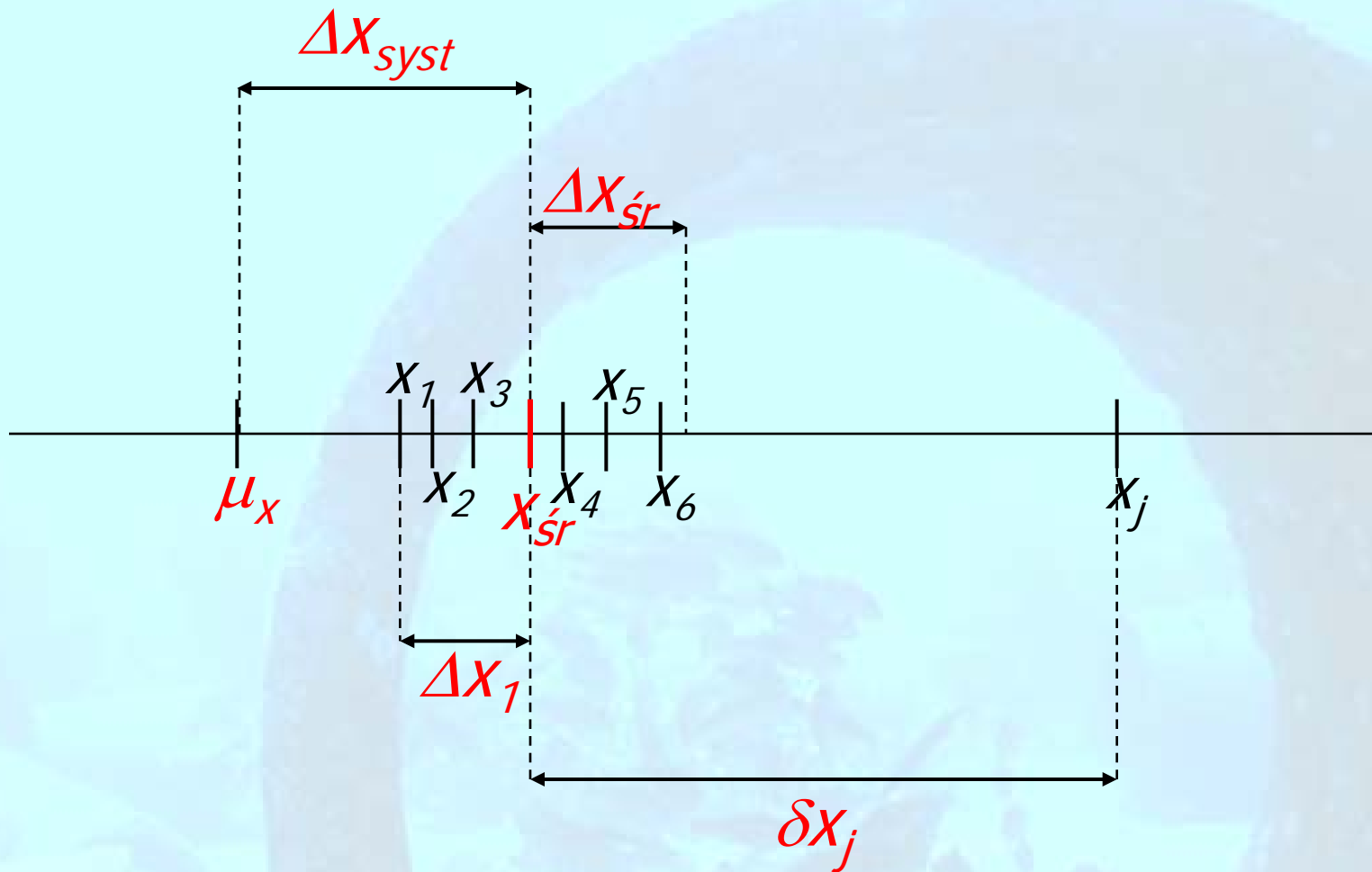




średnio kaczka została zabita

ale obiadu nie ma....

Prof. P. De Bièvre, Metrology, Helsinki 1999



- ΔX_{syst} - błąd systematyczny metody analitycznej;
- ΔX_i - błąd przypadkowy pojedynczego wyniku;
- $\Delta X_{\acute{s}r}$ - błąd przypadkowy średniej arytmetycznej;
- δX_j - błąd gruby;

Ze względu na sposób podawania wartości błędu wyniku oznaczenia można wyróżnić:

błąd bezwzględny - d_{x_i} , który opisać można następującą zależnością:

$$d_{x_i} = x_i - \mu_x$$

błąd względny - ε_{x_i} opisywany za pomocą równania:

$$\varepsilon_{x_i} = \frac{d_{x_i}}{\mu_x}$$

Z kolei biorąc pod uwagę źródła błędów, wyróżnić można:

- błędy metodyczne
- błędy instrumentalne
- błędy osobowe

Dokładność i miary niedokładności

1. dokładność wyniku pojedynczego oznaczenia (DOKŁADNOŚĆ):

$$d_{x_i} = x_i - \mu_x = \Delta X_{syst} + \Delta X_i + \delta X_i$$

2. dokładność wyniku analizy (POPRAWNOŚĆ):

$$d_{x_{\acute{s}r}} = x_{\acute{s}r} - \mu_x = \Delta X_{syst} + \Delta X_{\acute{s}r}$$

3. dokładność procedury analitycznej:

$$d_{x_{met}} = E(x_{met}) - \mu_x = \Delta X_{syst}$$

BŁĄD GRUBY

- wynik jednorazowego wpływu przyczyny działającej przejściowo;
- występuje przy niektórych pomiarach;
- przyczyny to np.: pomyłka przy odczycie wskazań przyrządu pomiarowego, pomyłka w obliczeniach;
- zmienna losowa - jednak o nieznanym rozkładzie i nieznannej wartości oczekiwanej;
- najłatwiejszy do wykrycia i usunięcia;
- bywa zarówno dodatni jak i ujemny (inaczej niż w przypadku błędu systematycznego).

BŁĄD SYSTEMATYCZNY

- błąd systematyczny stały - wartość nie zależy od poziomu zawartości analitu – a_{syst}
- błąd systematyczny zmienny - wartość błędu zależy (liniowo) od poziomu zawartości analitu - $b_{syst} \cdot \mu_x$

$$\Delta x_{syst} = a_{syst} + b_{syst} \cdot \mu_x$$

$$x_{\acute{s}r} = \mu_x + \Delta x_{syst} = \mu_x + a_{syst} + b_{syst} \cdot \mu_x = a_{syst} + (1 + b_{syst}) \mu_x$$

Po wyeliminowaniu wyników obarczonych błędami grubymi na dokładność¹⁵ uzyskanego wyniku oznaczenia (będącego najczęściej wartością średnią z serii pomiarów) mają wpływ błędy systematyczne i/lub przypadkowe.

Wyznaczenie błędów systematycznych jest jednym ze sposobów określenia dokładności procedury analitycznej.

Innym podejściem jest statystyczna analiza (porównanie) uzyskanej wartości średniej z wartością oczekiwaną.

Wartość oczekiwana może dotyczyć:

- Oznaczenia zawartości danego analitu za pomocą badanej procedury w materiale odniesienia – w tym przypadku jest to wartość certyfikowana – cecha materiału odniesienia.
- Oznaczenia zawartości analitu w danej próbce z zastosowaniem procedury odniesienia.

Wg zaleceń ICH wyznaczenie dokładności powinno być oparte na podstawie przeprowadzenia co najmniej 9 oznaczeń na 3 różnych poziomach stężeń (co najmniej po 3 oznaczenia na każdym z poziomów zawartości).

Obliczona wartość dokładności powinna być przedstawiona jako procent odzysku wartości oczekiwanej lub jako różnica pomiędzy wartością średnią a wartością oczekiwaną wraz z podaną wartością przedziału ufności.

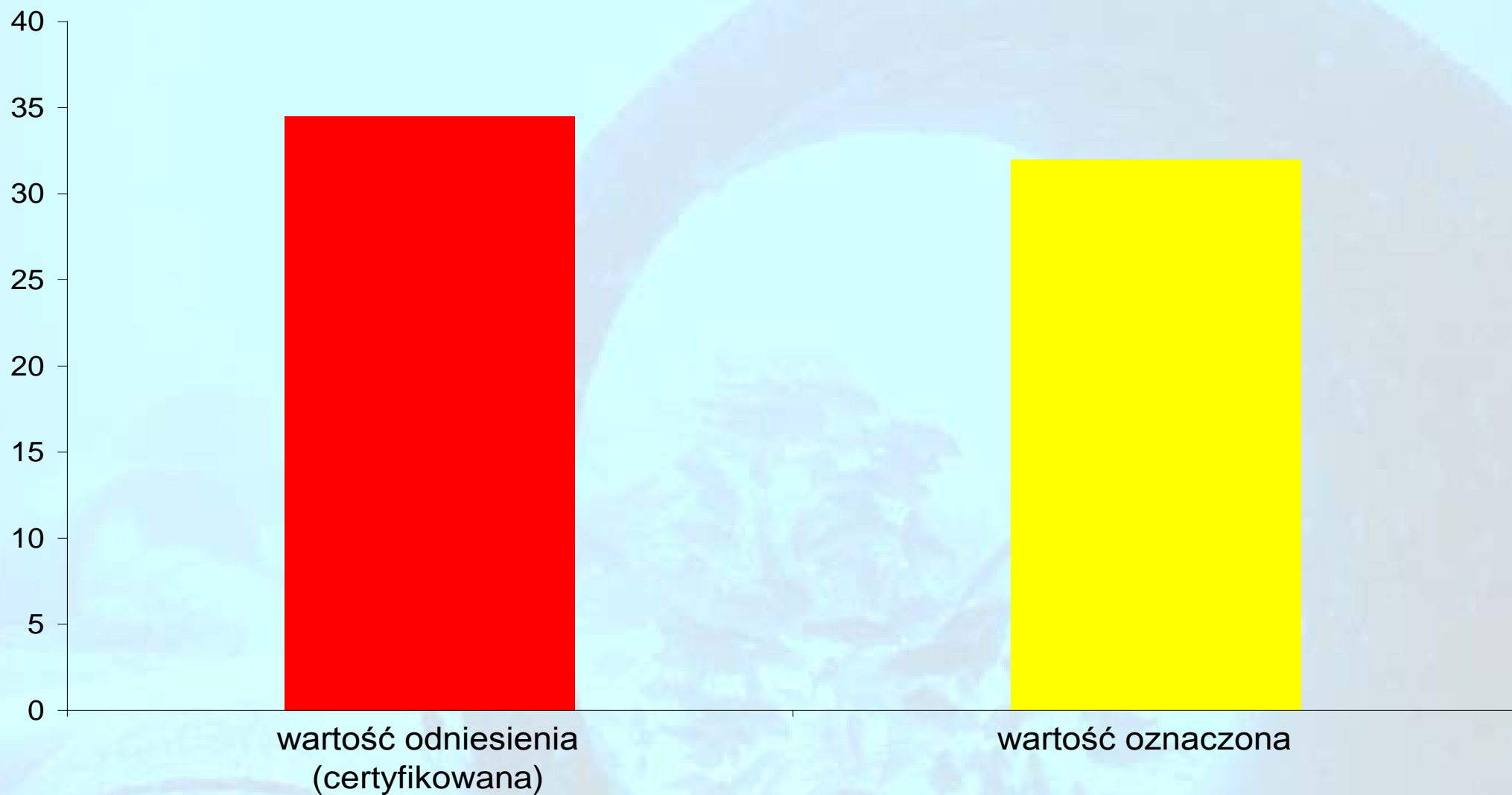
EURACHEM zaleca przeprowadzenie 10 oznaczeń dla ślepej próbki i tyluż dla materiału odniesienia.

Następnie średnią wyników uzyskaną dla analizy ślepych próbek odejmuje się od średniej uzyskanej dla materiału odniesienia i tak skorygowaną wartość porównuje z wartością certyfikowaną.

Zalecane jest także dodatkowe przeprowadzenie serii pomiarów dla materiału odniesienia z wykorzystaniem tzw. metody pierwotnej, która charakteryzuje się zerową wartością błędu systematycznego.

W tym przypadku uzyskaną skorygowaną wartość średnią w przypadku metody badanej porównuje się z tą otrzymaną w przypadku zastosowania metody pierwotnej.

Zgodność z wartością certyfikowaną



Zgodność z wartością certyfikowaną



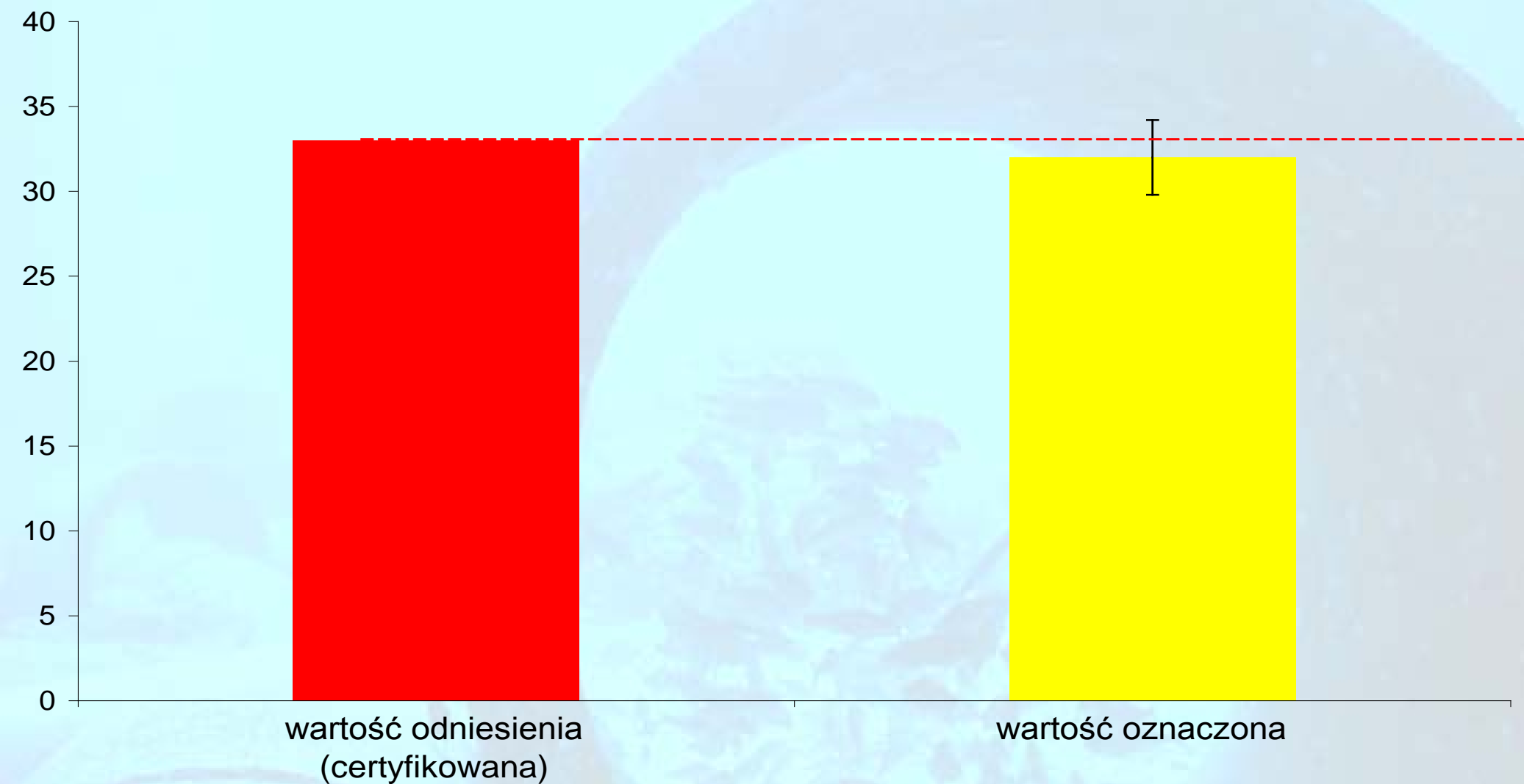
Zgodność z wartością certyfikowaną



Zgodność z wartością certyfikowaną



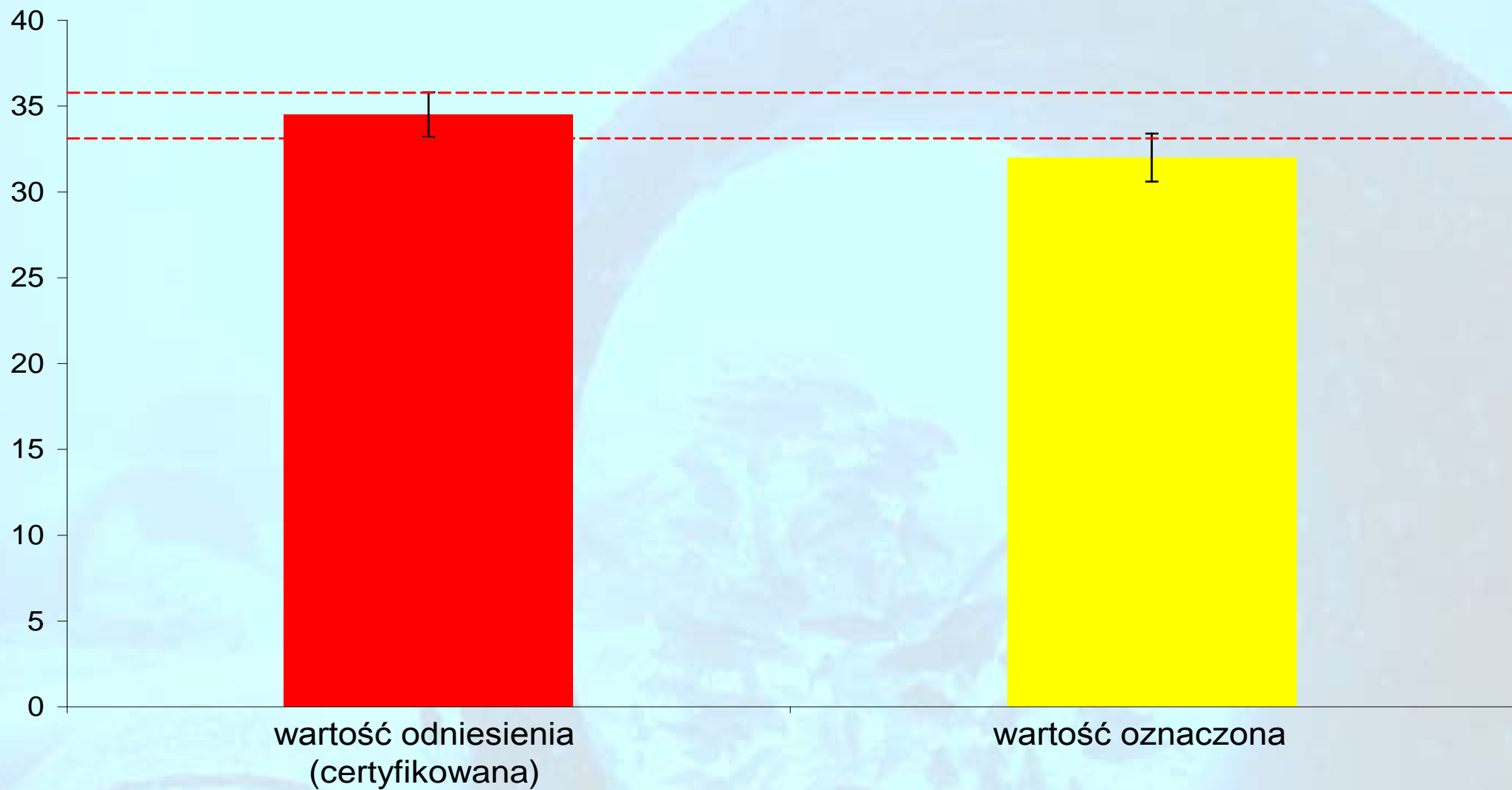
Zgodność z wartością certyfikowaną



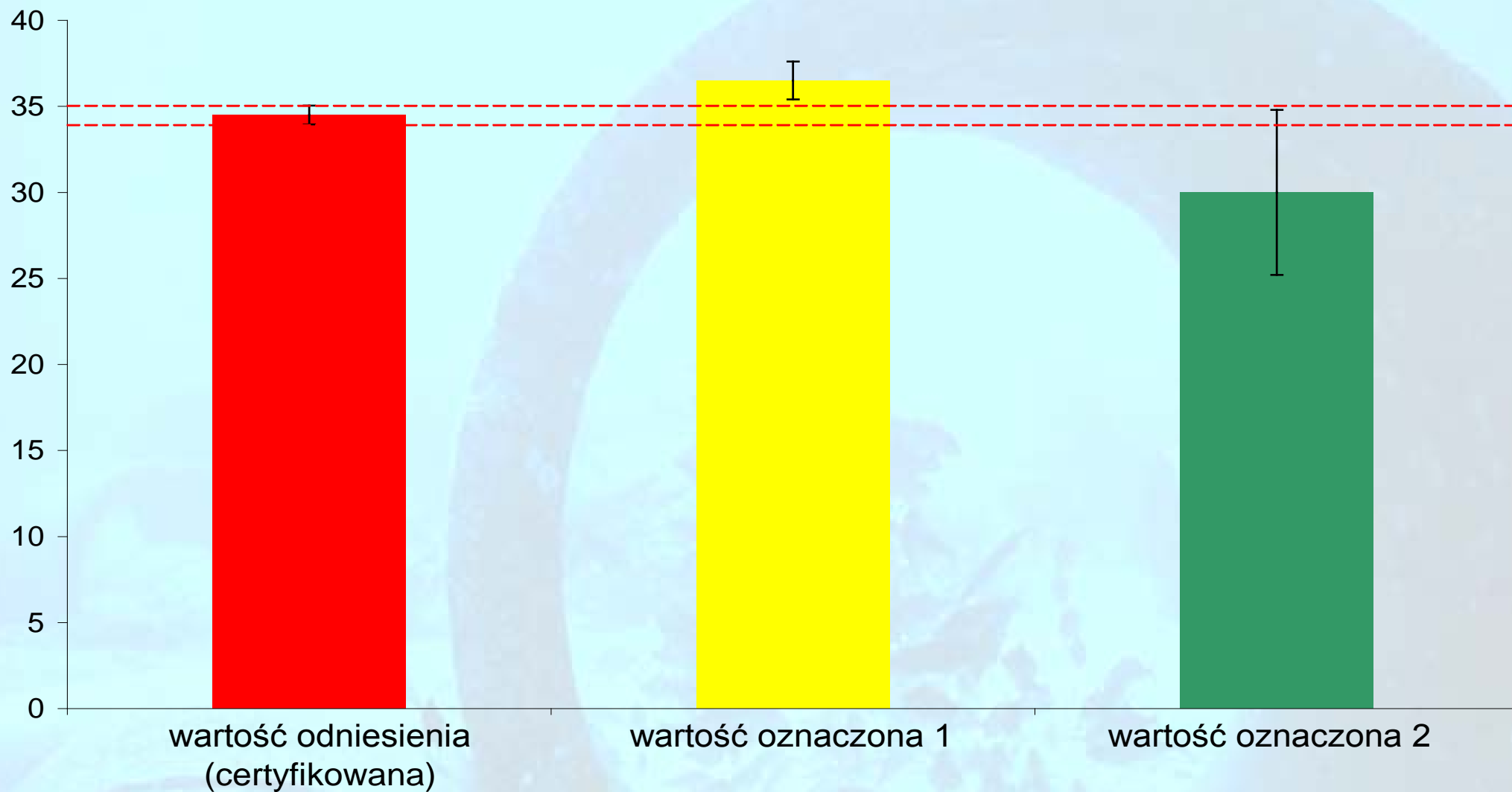
Zgodność z wartością certyfikowaną



Zgodność z wartością certyfikowaną



Zgodność z wartością certyfikowaną



Zgodność z wartością certyfikowaną

$$\frac{s_{ozn}}{\sqrt{n}} < U_{CRM}$$

$$x_{CRM} - U_{CRM} < x_{ozn} < x_{CRM} + U_{CRM}$$

Zgodność z wartością certyfikowaną

$$t = \frac{|X_{ozn} - X_{CRM}|}{S_{ozn}} \sqrt{n}$$

$$t = \frac{|X_{ozn} - X_{CRM}|}{\frac{S_{ozn}}{\sqrt{n}}}$$

$$t = \frac{|X_{ozn} - X_{CRM}|}{\sqrt{u_{(X_{ozn})}^2 + u_{(X_{CRM})}^2}}$$

$$t = \frac{|X_{ozn} - X_{CRM}|}{u_{(X_{ozn})}}$$

Zgodność z wartością certyfikowaną

$$\left| X_{ozn} - X_{CRM} \right| < 2\sqrt{u_{(X_{ozn})}^2 + u_{(X_{CRM})}^2}$$

$$\left| X_{ozn} - X_{CRM} \right| \geq 2\sqrt{u_{(X_{ozn})}^2 + u_{(X_{CRM})}^2}$$

Zgodność z wartością certyfikowaną

Wyznaczanie poprawności

$$R = \frac{X_{ozn}}{X_{CRM}} \cdot 100\%$$

$$U = k \cdot \frac{\sqrt{\left(u_{(X_{ozn})}^2 + u_{(X_{CRM})}^2\right)}}{\left(\frac{X_{ozn} + X_{CRM}}{2}\right)}$$

$$\text{Poprawność} = R \pm U$$

Przykład

Wykonano serię 8 oznaczeń zawartości rtęci w CRM-397.

Wartość certyfikowana:

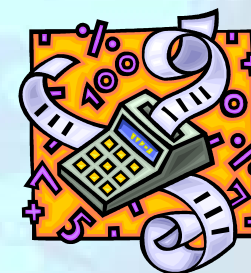
Substance	BCR-397 Human hair (mg/kg)		
As		(0.31)	
Cd	0.521	±	0.024
Cu		(110)	
Hg	12.3	±	0.5
Ni		(46.0)	
Pb	33.0	±	1.2
Se	2.0	±	0.08
Zn	199	±	5

Values in brackets are not certified.

Availability: CRMs are provided in powder form in bottles containing approximately 3 g.

Wyniki oznaczeń:

wyniki oznaczeń
12,5
13,7
12,1
12,7
13,9
13,1
11,7
11,2



wyniki oznaczeń
12,5
13,7
12,1
12,7
13,9
13,1
11,7
11,2

$$t = \frac{|X_{ozn} - X_{CRM}|}{S_{ozn}} \sqrt{n}$$

t
t(0,05; 7)

0,940
2,365

wyniki oznaczeń
12,5
13,7
12,1
12,7
13,9
13,1
11,7
11,2

$$t = \frac{|X_{ozn} - X_{CRM}|}{\sqrt{u_{(X_{ozn})}^2 + u_{(X_{CRM})}^2}}$$

t
t(0,05; 7)

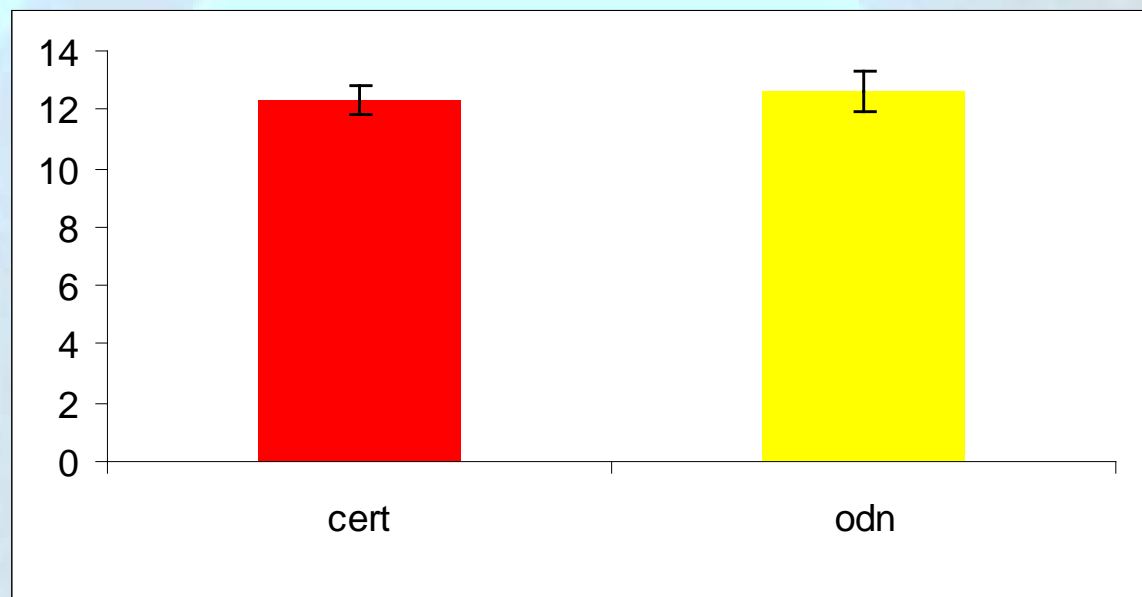
0,751
2,365

wyniki oznaczeń
12,5
13,7
12,1
12,7
13,9
13,1
11,7
11,2

$$\left| x_{o z h} - \bar{x}_{C R M} \right| \quad 0,31$$

$$2\sqrt{u_{(x_{o z h})}^2 + u_{(x_{C R M})}^2} \quad 0,83$$

wyniki oznaczeń
12,5
13,7
12,1
12,7
13,9
13,1
11,7
11,2



wyniki oznaczeń
12,5
13,7
12,1
12,7
13,9
13,1
11,7
11,2

$$R = \frac{x_{ozn}}{x_{CRM}} \cdot 100\%$$

$$U = k \cdot \frac{\sqrt{(u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{CRM})}^2)}}{\left(\frac{x_{ozn} + x_{CRM}}{2} \right)}$$

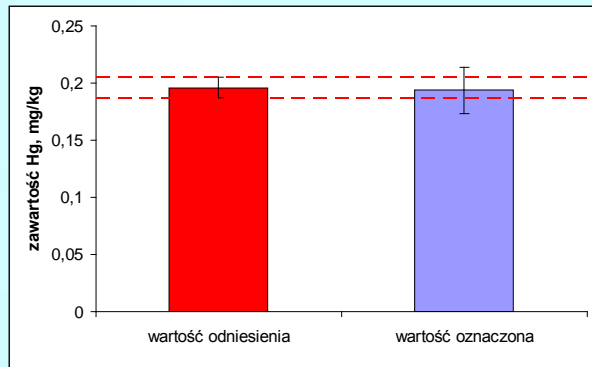
$$\text{Poprawność} = R \pm U$$

102,5%

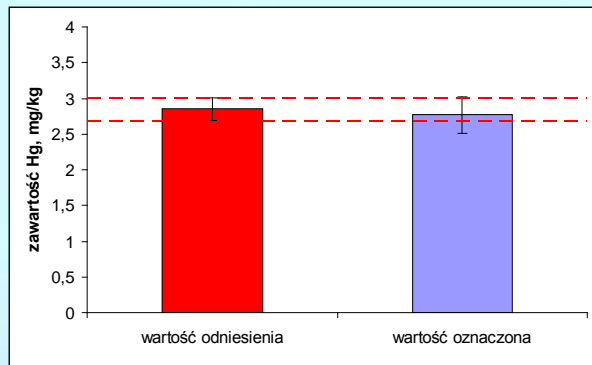
±

6,7%

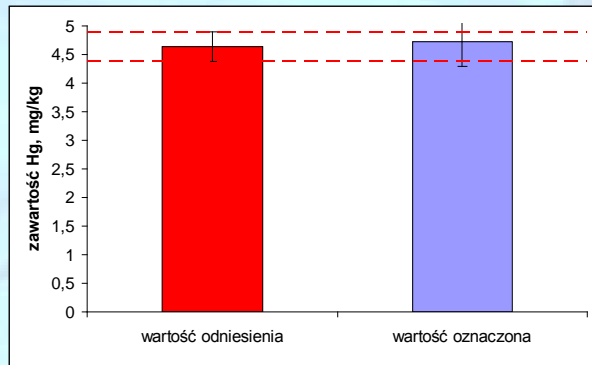
Materiały odniesienia – zgodność z wartością odniesienia



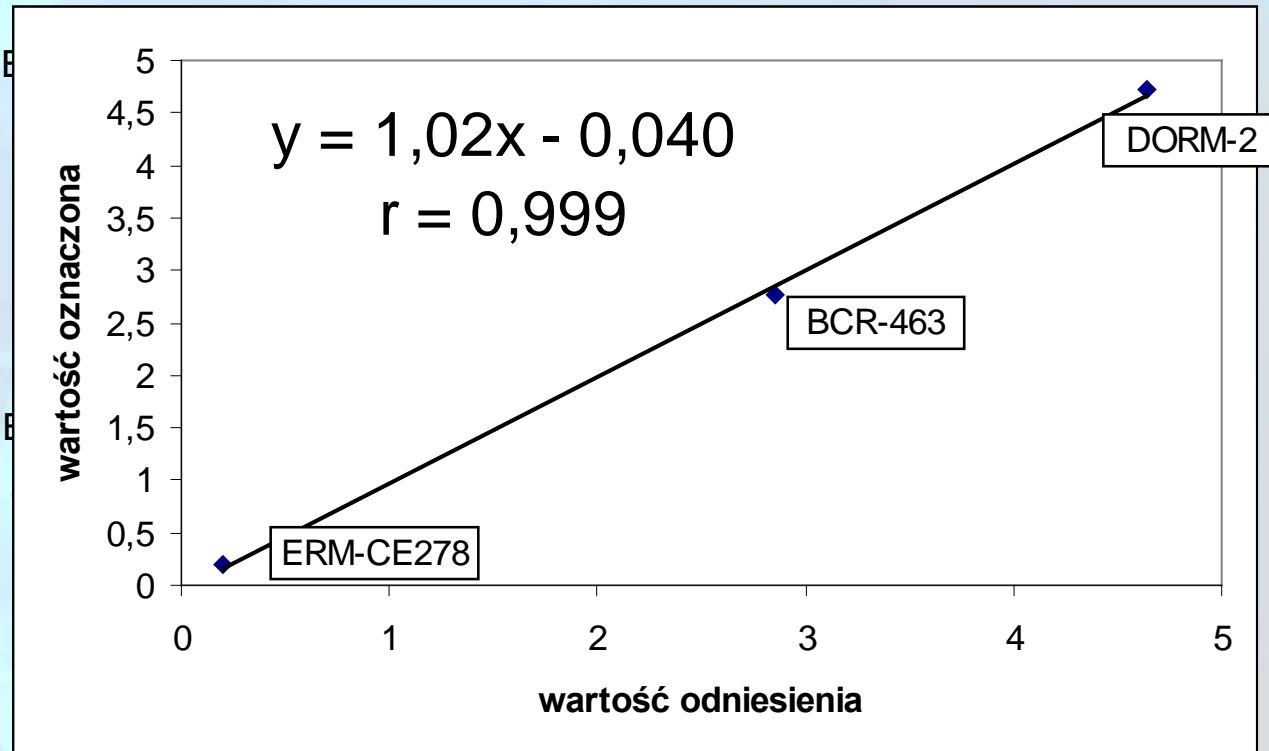
CRM: BCR-463
0,196



CRM: ERM-CE278
2,85



CRM: DORM-2
4,64 0,26 mg/kg



Dziękuję za uwagę