

BŁĘDY W ANALIZIE CHEMICZNEJ

**STATYSTYCZNE OPRACOWANIE
WYNIKÓW**

BŁĘDY PRZYPADKOWE

BŁĘDY SYSTEMATYCZNE

BŁĘDY GRUBE

BŁĄD BEZWZGŁĘDNY

BŁĄD WZGŁĘDNY

CHARAKTERYSTYKA BŁĘDÓW PRZYPADKOWYCH

Błędów tych nie można wyeliminować.

Są niewielkie i nie wpływają na wynik końcowy.

Przyczyna nie jest dokładnie znana.

Powstają w wyniku różnego pochodzenia zakłóceń oddziałujących na sygnał mierzony w czasie doświadczenia.

Powodują niewielki przypadkowy rozrzut wokół pewnej wartości średniej. Wyniki w serii pomiarów różnią się między sobą.

Błędy skrajne - błędy przypadkowe o bardzo dużych wartościach i bardzo małym prawdopodobieństwie wystąpienia. Ponieważ mogą wpłynąć w sposób istotny na wartość średnią wyniku powinny być odrzucane przy pomocy odpowiednich testów statystycznych

CHARAKTERYSTYKA BŁĘDÓW SYSTEMATYCZNYCH

Mają charakter stały.

Błędem takim nazywa się *odchylenie otrzymanego wyniku* (średniej z wyników), które występuje zawsze lub okresowo podczas wykonywania oznaczeń daną metodą lub za pomocą danego przyrządu.

Zmiana sygnału wywołana błędem systematycznym zachodzi w tym samym kierunku (stale zawyża lub zaniża odczyt).

Przyczyny błędu są ściśle określone. Mogą być ustalone i usunięte poprzez korektę postępowania.

Jeżeli przyczyna nie może być usunięta, wprowadzona jest odpowiednia *poprawka* lub *standaryzacja*.

Do przyczyn błędów systematycznych należą: metoda pomiaru; błąd przyrządu; zanieczyszczenie odczynników.

Błędy aparaturowe.

Związane są z *niedokładnością urządzenia pomiarowego lub ich niestabilną pracą.*

Wszystkie przyrządy są źródłem potencjalnych błędów systematycznych:

- błąd wskazania przyrządu pomiarowego opisany w świadectwie wzorcowania,
- wahania napięcia źródła prądu,
- zabrudzenie lub korozja styków,
- zużycie źródła promieniowania.

Błędy te mogą być *usuwane przez staranne i częste kalibrowanie przyrządów pracujących w tych samych warunkach.*

PODZIAŁ BŁĘDÓW SYSTEMATYCZNYCH

Błędy metodyczne.

Wynikają z *istoty metody pomiarowej i nie mogą być usunięte*. Błąd metodyczny powinien być możliwy do pominięcia.

Wynika on np. z konieczności dodania nadmiaru odczynnika dla uzyskania dostrzegalnego efektu, zbyt wolno przebiegającej reakcji i innych.

.

Błędy indywidualne.

Przyczyną jest *brak doświadczenia lub umiejętności analityka:*

- przenoszenie osadu na sączek,
- nadmierne przemywanie osadu,
- ważenie ciepłych naczyń wagowych,
- nieprawidłowa lokalizacja menisku w biurecie,
- daltonizm i inne wady wzroku.

Błędy te *usuwa się poprzez nabieranie wprawy przez analityka*

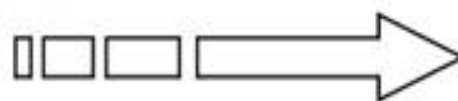


WAGA

Stabilność
Powtarzalność
Liniowość
Wzorcowanie

CZŁOWIEK

Doświadczenie zawodowe
Wiedza
Praktyka
Umiejętności



δ
BŁĄD
POMIARU

PRÓBKA

Elektrostatyka
Temperatura
Parowanie
Higroskopijność
Magnetyzm



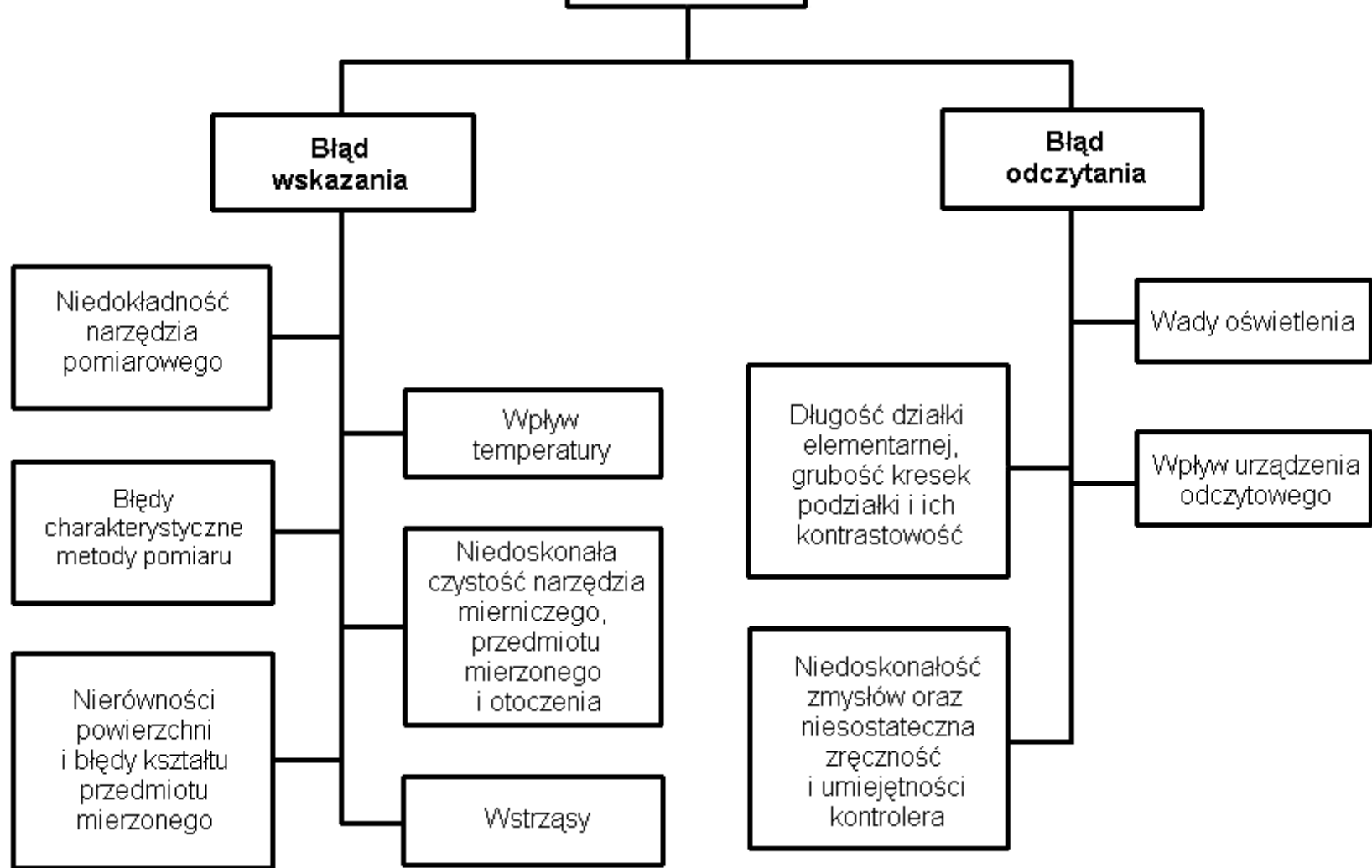
ŚRODOWISKO

Temperatura
Grawitacja
Wilgotność
Podmuchy
Wibracje
Fale elektromagnetyczne



Rys. Czynniki wpływające na błąd pomiaru

Błąd pomiaru



CHARAKTERYSTYKA BŁĘDÓW GRUBYCH

Powstają zawsze z *winy wykonawcy analizy*, również przez niedopatrzenie.

Występuje *tylko przy niektórych pomiarach*. Jest wynikiem wpływu przyczyn działających przejściowo.

Bywa *dodatni lub ujemny*.

Wynik pomiaru *znacznie odbiega* od pozostałych wyników serii. Najczęściej jest to **wynik skrajny**.

Powodem takich błędów jest:

- Złe pobranie próbki;
- Złe wykonanie procedury oznaczeń;
- Błąd w obliczeniach;
- Złe ustawienie pokręteł;
- Nie przepłukana biureta, pipeta roztworem odmierzającym;
- Złe odczytanie lub przepisanie wyniku.

BŁĄD BEZWZGLĘDNY

Błąd bezwzględny (absolutny) określany jest jako różnica między zmierzoną wartością x a wartością rzeczywistą.

Może być dodatni lub ujemny i podawany jest zwykle w postaci wartości bezwzględnej.

Dla wartości średniej z pomiarów jest to różnica tej wartości i wartości rzeczywistej (μ).

BŁĄD WZGLĘDNY

Błąd względny odnosi wartość błędu bezwzględnego do wartości rzeczywistej (μ) i określa tym samym jego znaczenie dla oznaczenia. Błąd względny dla próbek o dużym stężeniu nie powinien przekraczać **0,1%**, dla oznaczania ilości śladowych może przekraczać nawet **20%**.

$$E_{\text{wzg}} = \frac{E_{\text{abs}}}{\mu} = \frac{x - \mu}{\mu} \quad \%E_{\text{wzg}} = \frac{x - \mu}{\mu} \cdot 100$$

Wszystkie metody analityczne obarczone są błędami przypadkowymi i systematycznymi, charakterystycznymi dla danej metody.

OPRACOWANIE WYNIKÓW ANALIZY

Opracowanie raportu (sprawozdania) jest ostatnim etapem procesu analitycznego.

Raport dokumentuje otrzymane wyniki, pozwala na odtworzenie przebiegu analizy i dowodzi wiarygodności oznaczeń.

ELEMENTY SKŁADOWE RAPORTU

Krótki opis zastosowanej metody analitycznej;

Nazwa, opis i warunki pracy użytego urządzenia (dla metod instrumentalnych);

Spis zastosowanych odczynników;

Lista otrzymanych wyników wyjściowych (danych uzyskanych bezpośrednio w trakcie prowadzonej analizy);

Wyniki końcowe i wnioski;

Opis walidacji metody

SPOSÓB PRZEDSTAWIENIA RAPORTU

Wartości mierzonej funkcji (**Y**), ilości substancji oznaczanej (**x**) lub stężenia (**c**) tej substancji przedstawiane są zwykle w postaci:

- tabelarycznej,
- wykresów graficznych,
- równań funkcji zależności pomiędzy (**Y**) i (**c**)

$$\mathbf{Y = ac; Y = ac + b.}$$

Jeżeli metoda pomiarowa wymagała stosowania *poprawek* w celu obliczenia wyniku końcowego, należy je opisać.

Wynik końcowy analizy oparty jest na *ocenie statystycznej* i przedstawiony w postaci średniej arytmetycznej z obliczonym przedziałem ufności i określeniem prawdopodobieństwa, z jakim ten przedział ufności został podany.

STATYSTYCZNY OPIS WYNIKÓW

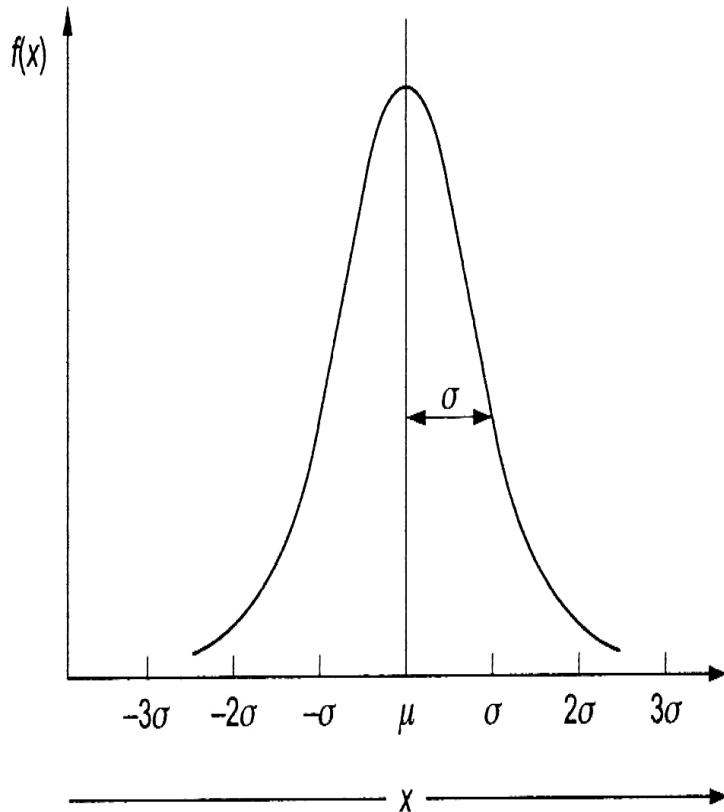
1. ROZKŁAD NORMALNY BŁĘDÓW POMIAROWYCH
2. ODCHYLENIE STANDARDOWE
3. PRZEDZIAŁ UFNOŚCI
4. RÓWNANIE REGRESJI - LINIOWOŚĆ
5. INNE STATYSTYKI

ROZKŁAD NORMALNY BŁĘDÓW POMIAROWYCH

Wartości mierzone – wyniki analiz – podlegają nieuniknionym odchyleniom przypadkowym.

Prawdopodobieństwo występowania wyników mniejszych i większych od wartości rzeczywistej (μ), jest **jednakowe** i stanowi rozkład odchyłeń opisany *funkcją Gaussa*, której obrazem jest *krzywa Gaussa* (krzywa dzwonowa) przedstawiająca *rozkład normalny błędów pomiarowych*

Krzywa Gaussa



- największą liczebność mają wyniki, gdy wartość mierzona (x_i) \approx rzeczywistej (μ);
- im bardziej x_i różni się od μ , tym mniejsza jest liczebność wyników;
- rozrzut wyników jest *symetryczny*, tj. występuje jednakowa liczba odchyień dodatnich i ujemnych;
- krzywa ma maksimum przy $x_i = \mu$, dwa punkty przegięcia przy $x_i = \mu \pm \sigma$ (odchylenie standardowe) i po dwóch stronach zbliża się asymptotycznie do osi odciętych;
- trójkąt opisany na krzywej ma podstawę o wierzchołkach w punktach -2σ i $+2\sigma$.

ODCHYLENIE STANDARDOWE

Odchylenie standardowe (σ) w rozkładzie Gaussa

- przedstawia błąd bezwzględny dla wyniku x_i , któremu odpowiada punkt przegięcia na krzywej;
- mała wartość tego parametru wskazuje na dużą precyzję i dokładność.

Miara ta dotyczy oznaczeń, w których liczba powtórzeń jest duża ($n > 30$). Gdy oznaczeń jest mniej niż 30, odchylenie standardowe szacuje się na podstawie parametru s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

PRZEDZIAŁ UFNOŚCI

Wartość rzeczywista może być *oszacowana* na podstawie *średniej arytmetycznej z pomiarów*.

W tym celu określa się przedział, w którym znajduje się wartość rzeczywista z założonym z góry prawdopodobieństwem. Przedział ten nazwano *przedziałem ufności*.

Prawdopodobieństwo założone (w %), że wartość rzeczywista znajduje się w przedziale ufności określa się mianem *poziomu ufności*. W obliczeniach przyjmuje się wartość poziomu ufności **0,95** i **0,99**. Oznacza to, że na 100 wyników 95 i 99 znajduje się w przedziale ufności.

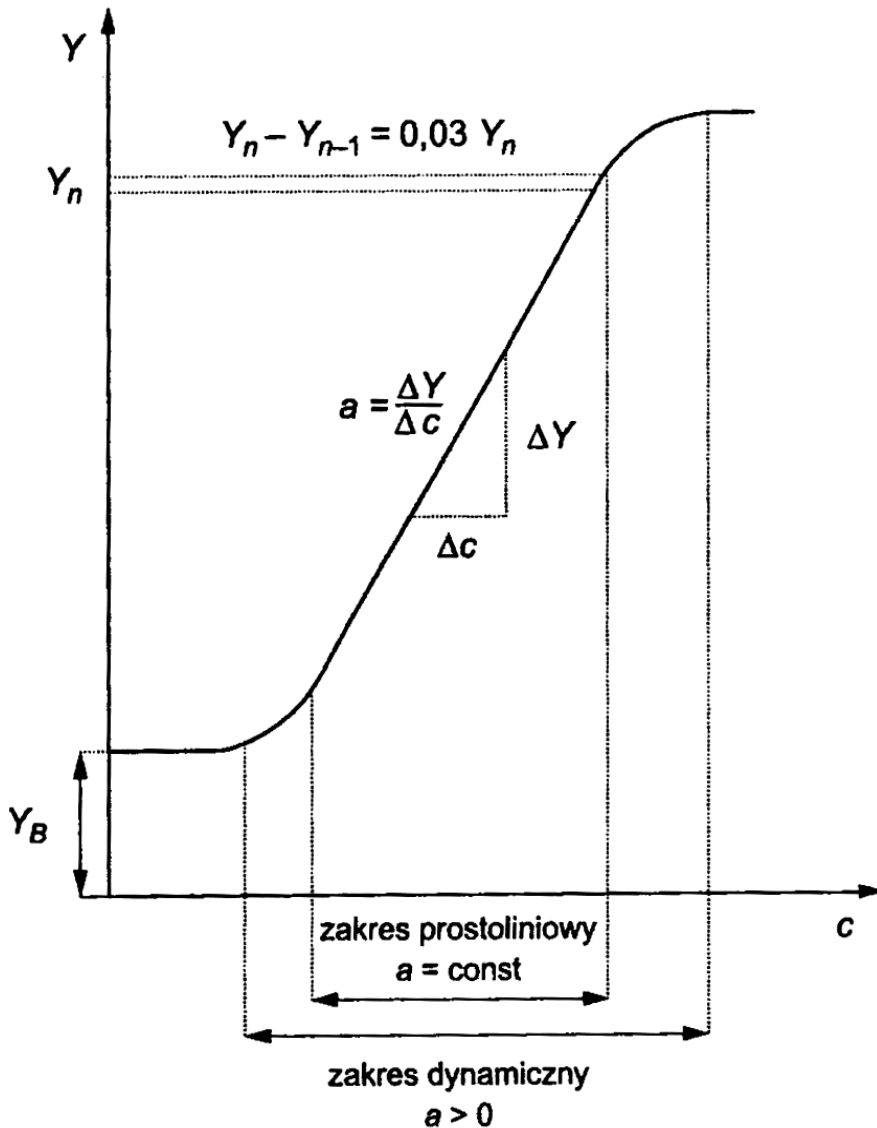
FUNKCJA KALIBRACYJNA PROSTA REGRESJI (LINIOWOŚĆ WSKAZŃ)

Wyniki pomiarów mogą być przedstawione w postaci równania funkcji zależności liniowej pomiędzy parametrem mierzonym (Y) a stężeniem (c):

$$Y = ac + b$$

- Mając współczynnik kierunkowy (**a**) i przesunięcie prostej regresji (**b**), można skonstruować *krzywą kalibracji*.
- Współczynnik kierunkowy (**a**) jest miarą *czułości metody analitycznej*.
- Wartość (**b**) jest miarą *przesunięcia prostej regresji*.
- Współczynnik korelacji (**r**) określa zgodność punktów (x_i , Y_i).

Liniowość wskazań



Liniowość to przedział zawartości analitu, dla którego sygnał wyjściowy urządzenia pomiarowego jest proporcjonalny do tej zawartości.

- Zależność $Y(c)$ w badanej próbce jest **prostoliniowa tylko w ograniczonym zakresie badanych stężeń analitu**.
- Wyróżnia się tu: *dynamiczny zakres wskazań przyrządu, liniowy zakres wskazań (zakres roboczy – zakres pomiarowy)*.
- ***Zakres pomiarowy to przedział pomiędzy najwyższym i najniższym stężeniem (wraz z nimi), jakie mogą zostać oznaczone za pomocą danej metody pomiarowej z założoną precyzją, dokładnością i liniowością.***
- Y_B stanowi wskazanie dla próby kontrolnej bez analitu.

DOBRA PRAKTYKA LABORATORYJNA (GOOD LABORATORY PRACTICE - GLP)

Dobra Praktyka Laboratoryjna (GLP) jest systemem zapewnienia jakości obejmującym działania organizacyjne oraz warunki, w których badania laboratoryjne (np. badania środowiskowe i zdrowotne) są planowane, dokonywane, monitorowane, rejestrowane, archiwizowane i prezentowane.

Zasady GLP obejmują:

Sprawdzanie sprawności organizacji i personelu (osób i jednostek organizacyjnych koniecznych do prowadzenia badań).

Program zapewnienia jakości - zdefiniowany system obejmujący personel niezależny od prowadzonych badań powołany do zapewnienia jakości zgodnie z zasadami GLP.

Udogodnienia - obejmują wykonywanie testów, materiały referencyjne, archiwa oraz gospodarkę odpadami.

Wymagania dla instrumentów, materiałów i odczynników.

Systemy sprawdzające, testy i materiały referencyjne - przepisy, metody postępowania obejmujące pobieranie próbek, przechowywanie i charakterystykę.

Standardowe procedury operacyjne (SOP) - dokumenty opisujące procedury wykonywania testów i innych czynności laboratoryjnych (np. przygotowania roztworów, prowadzenia pomiarów itp.)

Wykonanie badań - plan badań i przebieg badań.

Przedstawianie wyników badań - zawartość raportu końcowego z badań.

Przechowywanie i archiwizacja materiałów i zapisów.