

1 Błędy pomiaru

Wskutek niedoskonałości przyrządów jak również niedoskonałości naszych zmysłów - wszystkie pomiary są dokonywane z określonym stopniem dokładności. Często nie otrzymujemy prawidłowych wartości mierzonej wielkości lecz wartości do nich zbliżone.

Wszystkie wartości wielkości fizycznych są obarczone pewnym błędem

Pomiarem nazywamy czynności związane z ustaleniem wartości liczbowej miary danej wielkości fizycznej. Istotą pomiaru fizycznego jest porównanie wielkości mierzonej z ustalonym wzorcem jednostką.

Narzędzia pomiarowe

- wzorce;
- przyrządy pomiarowe.

Sposób pomiaru

- wielkości proste - pomiar bezpośredni;
- wielkości złożone - pomiar pośredni.

W pracowni spotykamy się z następującymi po sobie procesami:

1. Pomiar
 - a ustawienie przyrządu;
 - b obserwacja zjawiska;
 - c odczyt mierzonej wielkości.
2. obliczenia - krytyczna analiza prawidłowości i stopnia ich pewności.

1.1 Błędy popełniane podczas pomiarów

1. **błędy przypadkowe** - są to błędy niepowtarzające się. Mogą one przyjmować wartość dodatnią lub ujemną. Spowodowane są przez różne niekontrolowane przez eksperymentatora czynniki, działające w chwili pomiaru (np. zmiany napięcia w sieci elektrycznej, do której podłączone jest urządzenie pomiarowe, ograniczona dokładność obserwacji eksperymentatora). Wartości błędów przypadkowych nie można przewidzieć. Można natomiast je oszacować (np. wariancja, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności);
2. **błędy grube** - są to duże błędy spowodowane nieuwagą lub niestarannością eksperymentatora. Wynik zawierający błąd gruby bardzo różni się od pozostałych wyników. Na tym też opierają się niektóre kryteria ich eliminacji (np. test Dixon, test Grubbsa);
3. **błędy systematyczne** - są to błędy powtarzające się, w większości tego samego znaku. Powodują je czynniki działające w jednakowy sposób w czasie wielokrotnego powtarzania tego samego pomiaru. Przyczyną tych błędów może być: niedokładność przyrządów, niedokładność metod pomiarowych oraz wzorców stosowanych do ostatecznych obliczeń. Jest to błąd trudny do wykrycia natomiast jeżeli się go już wykryje jest on łatwy w eliminacji (np. przedziały ufności).

W praktyce analitycznej występują zarówno błędy systematyczne, jak i przypadkowe, natomiast błędy grube można łatwo eliminować. Najważniejszym zadaniem przy szacowaniu błędów wyniku końcowego jest znalezienie błędu dominującego (przypadkowego, systematycznego) i zminimalizowanie jego wpływu przez dobór odpowiednich warunków pomiarowych.

1.2 Miary popełnianych błędów

Błąd pomiaru stanowi różnicę pomiędzy zmierzoną wartością x_i a wartością rzeczywistą (prawdziwą) x_0

$$\delta x = x_i - x_0$$

Równanie to jest nierozwiązywalne, zawiera ono bowiem dwie niewiadome tj. wartość rzeczywistą x_0 i błąd pomiaru δx . W celu rozwiązania oszacowuje się bądź wartość rzeczywistą ($x_0 \approx \mu \approx \bar{x}$) bądź δx . Na przykład za δx można przyjąć czułość przyrządu pomiarowego. Stosuje się także:

1. błąd bezwzględny wielkości mierzonej $|x - x_0| = \delta$;
2. błąd względny δ/x_0 ;
3. błąd procentowy $(\delta/x_0) \cdot 100\%$.

1.3 Dokładność

Dokładność (miarodajność) oznacza stopień zgodności z wartością prawdziwą (rzeczywistą). Dla materiału biologicznego nie znamy i nie możemy znać wartości prawdziwej (rzeczywistej) zakładamy tutaj, że są to średnie wartości \bar{x} pomiarów uzyskane przez różne laboratoria przy zastosowaniu tej samej metody.

W analityce chemicznej do wyznaczenia wartości rzeczywistej służą substancje wzorcowe, w których oznaczoną na podstawie wzoru chemicznego zawartość poszukiwanego składnika przyjmuje się jako wartość prawdziwą. Podstawą oceny rzetelności może być odchylenie procentne.

Dokładność pojedynczej próby określa błąd δx tj. $\delta x = x_i - x_0$. Na wartość tej różnicy składa się zespół błędów:

- błąd przypadkowy - δx_i ;
- błąd systematyczny - δ_{wyw} ;
- błąd grubo - δ_g .

Zatem

$$x_i = x_0 + \delta x_i + \delta_{sys} + \delta_g.$$

Błąd przypadkowy pojedynczego wyniku można oszacować korzystając z wiedzy o metodzie przedziałów ufności dla parametru położenia. Załóżmy, że obserwacje mają rozkład normalny, wtedy

$$\delta x_i = \pm z_{\alpha/2} S_n.$$

Jest to tak naprawdę połowa przedziału ufności dla parametru położenia obliczonego na podstawie pojedynczej obserwacji. ($z_{\alpha/2}$ to odpowiednia wartość kwantyla z rozkładu normalnego).

Ważne wzoru tego używamy, gdy do oszacowania dysponujemy dużą próbą ($n \geq 30$). W przypadku małych prób użyjemy oczywiście rozkładu t – *Studenta*.

Dokładność wyniku końcowego analizy to różnica pomiędzy wartością \bar{x} i wartością prawdziwą μ .

$$\delta \bar{x} = \bar{x} - \mu.$$

Błąd przypadkowy w typ przypadku to połowa przedziału ufności dla parametru położenia:

$$\delta \bar{x} = \pm z_{\alpha/2} \frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

Metoda odzysku Metoda odzysku polega na oznaczeniu nieznanego stężenia w badanej próbce oraz równoległe w tej samej próbce z dodatkiem określonej ilości wzorca (wzbogaconej). Uzyskana różnicapomiędzy stężeniami obu próbek: wzbogaconej i niewzbogaconej jest miarą dokładności.

$$\%odzysku = \frac{a - b}{c} 100$$

gdzie a - stężenie próbki wzbogaconej, b - stężenie próbki niewzbogaconej c - ilość dodanego wzorca.

2 Ocena powtarzalności i precyzji pomiarów

- **Precyzja** (precyzja, rozrzut) to zgodność wyników analizy powtarzanej wielokrotnie na tym samym materiale w tych samych warunkach (odczynniki, aparat mierzący);
- **Powtarzalność** to uzyskiwanie tych samych wartości na tym samym materiale w różnym czasie, przez różnych analityków, różnymi odczynnikami.

2.1 Statystyczna ocena wzorca

Dla kilkunastu (i więcej) oznaczeń wzorca obliczamy \bar{x} , s_n oraz współczynnik zmienności $W = \frac{s_n}{\bar{x}} \cdot 100\%$. Interpretacja wydaje się jasna im mniejsze s_n i W tym większa precyzja pomiarów.

Zadanie 1 Wyznaczyć dokładność nowej metody kalorymetrycznego oznaczania glukozy na przykładzie określenia stężenia w wielokrotnym powtórzeniu. Obliczyć \bar{x} , s_n , W .

Nr.	Absorbancja
1	780
2	750
3	765
4	787
5	780
6	778
7	787
8	768
9	766
10	781
11	752
12	773
13	774
14	755
15	777
16	751
17	782
18	793
19	772
20	776

2.2 Ocena powtarzalności metody

Wykonujemy podwójną próbę. Następnie dla wyników z prób podwójnych obliczamy różnicę dla każdej pary (d_i) . Następnie obliczamy statystykę:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum d^2}{2n}}.$$

Im mniejsze s_d tym większa powtarzalność

Zadanie 2 *Oceń powtarzalność dwóch metod A i B oznaczeń cukru we krwi. Obliczyć s_{d_A}, s_{d_B} . Wykonać test F w celu porównania, która z metod cechuje się lepszą powtarzalnością.*

Metoda A		
Nr.	Seria I	Seria II
1	57	57
2	64	61
3	83	61
4	95	96
5	98	96
6	115	110
7	116	114
8	130	132
9	135	135
10	140	138

Metoda B		
Nr.	Seria I	Seria II
1	55	59
2	61	58
3	80	76
4	93	88
5	97	94
6	117	112
7	114	110
8	128	121
9	131	125
10	136	130

2.3 Błąd grubo - kryterium eliminacji

Zadanie 3 Zmierzono ekspresję genu *BRC A1* u 10 pacjentek. Wyniki to

$$X = 4, 15, 9, 16, 6, 5, 16, 4, 11, 8, 35$$

Pytania:

- Czy któraś z obserwacji jest obciążona błędem grubym?
- Ile obserwacji jest obciążonych błędem?

2.3.1 Test Dixona

Do testowania hipotezy:

- H_0 : brak wartości odstającej;
- H_1 : jedna z wartości jest wartością odstającą.

Sposób postępowania:

1. Obliczamy ze wzoru

$$Q_l = \frac{x_2 - x_1}{x_{max} - x_{min}} \text{ lub } Q_p = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_{max} - x_{min}}$$

2. wynik wątpliwy odrzuca się, kiedy obliczona wartość Q jest większa od wartości tabelarycznej

Zadanie 4 W określonym doświadczeniu otrzymano następujące wyniki:

$$13, 42, 43, 46, 47, 49, 49, 54, 55, 56, 67, 100.$$

Wyniki 13 i 100 różnią się znacznie od pozostałych. Sprawdzić czy wartości te należą do tego zbioru

2.3.2 Test Grubbsa - wygodniejsza metoda - przypadek małych prób

Celem jest jak poprzednio wykrycie obserwacji odstających możliwe przypadki z jakimi możemy się spotkać to

1. tylko **jeden** wynik skrajny (najwyższy lub najniższy) nie należą do próby;
2. dwa skrajne wyniki jednocześnie odbiegają od pozostałych;
3. dwa skrajne najwyższe lub dwa skrajne najniższe nie należą do próby.

Wygodny sposób postępowania w powyżej wymienionych przypadkach przedstawił Grubbs. Korzystamy w tym testie z odpowiednich wartości tabelarycznych S_n^2/S^2 , S_1^2/S^2 , $S_{n-1,n}^2/S^2$ i $S_{1,2}^2/S^2$.

1. do sprawdzenia największej wartości z próby o liczności n posługujemy się wzorem

$$S_n^2/S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} (x_i - \bar{x}_n)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

gdzie $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$, oraz

$$\bar{x}_n = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} x_i, \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

2. dla sprawdzenia wartości najniższej stosujemy

$$S_1^2/S^2 = \frac{\sum_{i=2}^n (x_i - \bar{x}_1)^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

gdzie

$$\bar{x}_1 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} x_i$$

3. dla sprawdzenia dwóch największych wartości stosujemy

$$S_{n-1,n}^2/S^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n-2} (x_i - \bar{x}_{n-1,n})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

gdzie $\bar{x}_{n-1,n} = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^{n-2} x_i$

4. dla sprawdzenia dwóch najmniejszych postępujemy podobnie jak w punkcie 3.

Zadanie 5 Sprawdzić czy wśród otrzymanych wyników: 13, 17, 42, 43, 46, 47, 49, 49, 54, 56, 67 wartości 13, 17 należą do zbioru.

Zadanie 6 Sprawdzić czy wśród otrzymanych wyników: 13, 17, 42, 43, 46, 47, 49, 49, 54, 56, 67, 85, 90 należy odrzucić wartości 13 i 17 oraz 85 i 90.

2.3.3 Sposób von Grafa i Henninga

1. dla $10 < N < 1000$

2. pomija się wynik „podejrzany” i oblicza \bar{x} oraz s

3. jeżeli „podejrzany” wynik różni się od \bar{x} o więcej niż $4s$ to wynik ten z dużym prawdopodobieństwem jest obciążony błędem grubym

4. gdy $N > 30$

- obliczamy:

$$z_d = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s}$$

- gdy $|z_d| > 1.96$ to wynik taki możemy odrzucić z prawdopodobieństwem błędnego odrzucenia ~ 0.05 .

Zadanie 7 Sprawdzić, czy wśród podanych liczb:

[1] 26 32 33 34 35 37 38 38 39 41 43 44 46 47 48 50 51 51 52 53 55 57 59 60 61
[26] 61 64 64 65 65

26 należy do zbioru.