

Az AMC technikai hírlevelek informális, de irányadó közlönyök az analitikai társadalom számára érdekes technikai ügyekről. Az RSC Analitikai Részlegének Analitikai Módszerek Bizottsága adja ki, gondosan lektorálva.

A technikai hírlevelek a webhelyén megtalálhatók: <http://www.rsc.org/membership/networking/interestgroups/analytical/amc/technicalbriefs.asp>

Terminológia –

kulcs az analitikai tudomány megértéséhez

1. rész: Pontosság (Accuracy), Precizitás (Precision) és Bizonytalanság (Uncertainty)

Az utóbbi két évtizedben tekintélyes előrehaladás valósult meg a kémiai mérés (és valójában valamennyi mérés) önálló, következetes, konceptuális minőségi sémájának kialakításában. Ennek a törekvésnek a folyamán, tisztázták és finomították a fogalmakat, és a megfelelő terminológia kialakítása szükségszerűen a következő lépés. Azokat a fogalmakat, amelyek bizonytalanok, vagy kétértelműek voltak, törölték vagy újból definiálták. Ennek eredményeként az analitikai kémikusok könnyebben fejezik ki pontosan, hogy mire gondolnak, és mindenképpen meg kell próbálni így tenni, különösen a hivatalos leírásnál. A pontosság a terminológia használatában nem éppen tudálékosság. Ha rosszul használjuk a szavakat, akkor mások és, ami éppen olyan fontos, sajátmagunk összezavarását kockáztatjuk.

Sajnos, némiképpen még hanyagok vagyunk a terminológiában. Milyen gyakran mondunk precizitást (precision), amikor a helyességre (trueness) gondolunk, hibát (error), amikor a bizonytalanságra (incertainty) gondolunk, precizitást (precision), amikor a szórásra (standard deviation) gondolunk, vagy mérést (measurement), amikor mérési eredményt (result of a measurement) kellene mondanunk? Ez a cikk rövid helyzetjelentést nyújt a terminológia jelenlegi állásáról.

Pontosság és hiba

Pontosság: A teszt eredményének és az elfogadott referencia-érték egyezésének közelsége.

Megjegyzés – A pontosság fogalma, ha egy sorozat teszt-eredményre alkalmazzák, megában foglalja a véletlen (random) összetevők kombinációját és a közös rendszeres (szisztémás) hibát vagy az eltérés komponenseit (ISO 3534:3.11)

AMC magyarázatok:

- A pontosság alapvetően a hiba hiánya. Nagyobb pontosságú eredménynek kisebb a hibája.
- A pontosság nem használható a precizitás ellentétéként – az eredmény pontossága valószerűtlen, ha az eredmények általában nem precízek.
- Jegyezzük meg azt, hogy, szorosan véve, a pontosság az eredményeknél alkalmazható és nem az általános egységre, mint az analitikai módszerek, laboratóriumok vagy egyének, és csak a hivatalos iratokban használandó.
- Lásd még a bizonytalanság mérését (alább).

Hiba (a mérés hibája): A mérés eredménye, mínusz a mérendő helyes értéke.

Megjegyzés – Mivel a helyes érték nem határozható meg, a gyakorlatban egy konvencionális helyes értéket használnak (VIM:3.10).

Véletlen (random) hiba: Az eredmény véletlen hibája azaz a hiba egy összetevője, amely ugyanazon jellemző számos teszt-eredménye során, előre meg nem mondható módon változik.

Megjegyzés – A **véletlen hiba** javítása nem lehetséges (ISO 3534:3.9).

Rendszeres (szisztematikus) hiba: A hiba egy összetevője, amely ugyanazon jellemző számos teszt-eredménye során állandó marad vagy kiszámítható módon változik.

Megjegyzés – A rendszeres hiba és okai lehetnek ismertek, vagy ismeretlenek (ISO 3534:3.10).

Helyesség és eltérés

Helyesség: A teszt-eredmények nagy sorozatából nyert átlagérték és az elfogadott referencia-érték egyezésének közelsége (ISO 3534:3.12).

Eltérés: A teszt-eredmények várt értéke és egy elfogadott referencia-érték közötti különbség.

Megjegyzés – Az eltérés a teljes rendszeres hiba, szemben a véletlen hibával. Lehetséges, hogy egy, vagy több rendszeres hiba járul hozzá az eltéréshez. Nagyobb rendszeres különbség az elfogadott referencia-értéktől nagyobb eltérési értékben tükröződik (ISO 3534:3.13).

AMC magyarázatok

- A helyesség egyenértékű az eltérés hiányával. Jegyezzük meg, hogy az eltérés a rendszeres hiba egy típusa.
- Helyesség a pontosságtól eltérően, korrekt módon a precizitással állhat szemben.

Precizitás

Precizitás: A meghatározott feltételek mellett nyert, független teszt-eredmények egyezésének közelsége.

Megjegyzések

1. A precizitás csak a véletlen hibák eloszlásától függ és nem vonatkozik a helyes vagy a szabványos értékre.
2. A mérés precizitását szokásosan a precizitás hiányának fogalmával fejezik ki és a teszt-eredmények szórásával számolják. A kisebb precizitás nagyobb szórásban tükröződik.
3. A független teszt-eredmények azokat az eredményeket jelentik, amelyeket ugyanazon vagy hasonló teszt-objektumon, az előző eredményekkel nem befolyásolt módon nyertek. A precizitás mennyiségi mérése kritikusan függ a meghatározott feltételektől. Ismételhető és reprodukálható feltételek az extrém meghatározott feltételek sajátos sorozatai (ISO 3534:3.14).

AMC magyarázatok

Mivel a precizitás a mérési körülményektől függ; a feltételeket meg kell határozni, ha a precizitás becslésére hivatkoznak.

A következő fogalmak általánosan használatosak a mérési feltételek leírására. Jegyezzük meg, hogy számos fogalomnak kissé különböző meghatározása van a hivatkozott ISO szabványtól függően.

Ismételhetőségi feltételek: Azok a feltételek, amelyeknél a független teszteredményeket ugyanazon módszerrel, azonos teszt-objektumokon, ugyanazon laboratóriumban, ugyanazon személy rövid időtartamon belüli, azonos eszközökkel végzett vizsgálataiból nyertek.

Reprodukálhatósági feltételek: Azok a feltételek, amelyeknél a teszteredményeket azonos módszerrel, ugyanazon teszt-objektumon, különböző laboratóriumokban, különböző személyek, különböző eszközökkel végzett vizsgálataiból nyertek (ISO 3534:3.20).

AMC magyarázatok

- Ismételhetőségi feltételek magukban foglalják az egész módszer elvégzésének ismétlését, attól a ponttól, amikor a vizsgálati részt kiveszik a laboratóriumi mintából és nem azonnal ismétlik a műszeres meghatározást az előkészített kivonaton.
- A VIM különbséget tesz az ismételhetőség és a reprodukálhatóság között, hivatkozva az előbbire, ha az egymás utáni méréseket ugyanazon feltételek mellett végzik, és az utóbbira, amikor a méréseket megváltozott körülmények között végzik el. Az ismételhetőségi feltételek, a VIM és ISO 3534 definíciói csaknem azonosak.
- A reprodukálhatósági feltételek VIM meghatározása azonban, általánosabb, mint az ISO 3534 definíciója, és magában foglalja a tágabb időtartamú, laboratóriumban belüli méréseket, illetve éppen a különböző mérési elvek felhasználásával végzett méréseket. Ez az általánosabb terminológia egyre elterjedtebb. Ezért ajánlott, hogy a mérési feltételeket mindig jelöljék meg a reprodukálhatósági hivatkozásokban.
- Az ISO 5725 tárgyalja még a precizitás közbenső méréseit, és magyarázatot szolgáltat az idő, a kalibráció, a vizsgáló és az eszközök variálhatósági feltételeire.
- Ezeknek a meghatározott feltételeknek és néhány más, közös fogalomnak a segítségével egyértelművé válik a precizitás becslésének a leírása.

Ismételhetőség: Becsült precizitás ismételhető feltételek mellett (ISO 3534:3.15).

Reprodukálhatóság: Precizitás reprodukálható feltételek mellett (ISO 3534:3.20).

Precizitás sorozatról-sorozatra: Elért precizitás, ahol a független teszteredményeket azonos laboratóriumban, ugyanazzal a módszerrel és ugyanazzal az anyaggal kapták.

Sorozat-periódus, amely alatt az analíziseket az ismételhetőségi feltételek mellett lefolytatták, és a pontosságot érintő tényezők ténylegesen állandóak. Megjegyzendő, hogy az elválasztott sorozatok időben eltérőek és általában az eszközök némi újrakalibrálását magukban foglalják.

Eszköz-precizitás: Becsült precizitás ismételt mérésekkel, egyetlen előkészített teszt-oldaton, az eszköz utánállítása nélkül, rövid időtartam alatt.

AMC megjegyzések

- Olyan fogalmak, mint az ismételhetőség szórása specifikus precizitású mérések minősítésére használatosak, olyan, mint a szórás a megállapított feltételek mellett.
- Az analitikus vegyésznek kerülni kell a precizitás használatát szórásra, relatív szórásra vagy varianciára hivatkozva. Röviden: nem mondható „a precizitás 3% volt”.
- Eszköz-precizitás nem ISO definíció, de egy precizitási típus, amely gyakran megtalálható az eszköz specifikációjában. Ez különbözik az ismételhetőségtől, amelyben nem kell benne lennie egy egész analitikai módszer ismétlésének, csak magának az eszköz mérésnek, gyakran még az eszköz beállításával együtt sem.
- Sorozatról-sorozatra feltételek a reprodukálhatóság egy sajátos esetét képezik a VIM meghatározás szerint, és megfelelnek az ISO 5725-ben meghatározott közbenső feltételeknek. Az analitikai kémikusok gyakorlatában hasznos leíró fogalom és megtalálható a rutin belső minőségi ellenőrzés gyakorlatában.
- Olykor a sorozatot pontatlanul tételnek (batch) nevezik, de ezt a terminológiát kerülni kell, mert a tételnek más jelentése van a minőség-ellenőrzésben.

Bizonytalanság

Bizonytalanság

- i) A teszt-eredményhez kapcsolódó becslés, amely az értékek azon tartományát jellemzi, amelyen belül a helyes érték tévesnek bizonyul (ISO 3534:3.25).
- ii) (a mérés bizonytalansága): A mérés eredményével kapcsolatban lévő paraméter, amely jellemzi az értékek (indokoltan a mérendőnek tulajdonítható) szóródását (GUM:2.2.3).

Mérendő: Mérésnek alávetett mennyiség (ISO 3534:3.5).

AMC megjegyzések

- A fenti i) és ii) meghatározások filozófiájukban különböznek, de a legtöbb gyakorlati célra egyenértékűnek tekinthetők.
- A bizonytalanság becslésének fel kell ölelnie mind a random hatások, mind a mérési folyamat rendszeres hatásaihoz kapcsolódó bizonytalanságok ismeretét.
- Mivel a bizonytalansági becslések magukban foglalják valamennyi lehetséges hatás bizonytalanságát, egy bizonytalansági becslés valószínűleg a legalkalmasabb mód az eredmények pontosságának kifejezésére.
- A legtöbb kémiai mérés esetén a mérendő koncentráció; tömeg-hányad vagy hasonló mennyiség.
- Rutin analízis során, az egyedi eredményhez kapcsolódó bizonytalanság szokásosan előző mérésekből becsülhető, ideértve a validációs méréseket, és nem foglalja magában mindenegyes eredmény egyedi becslését.

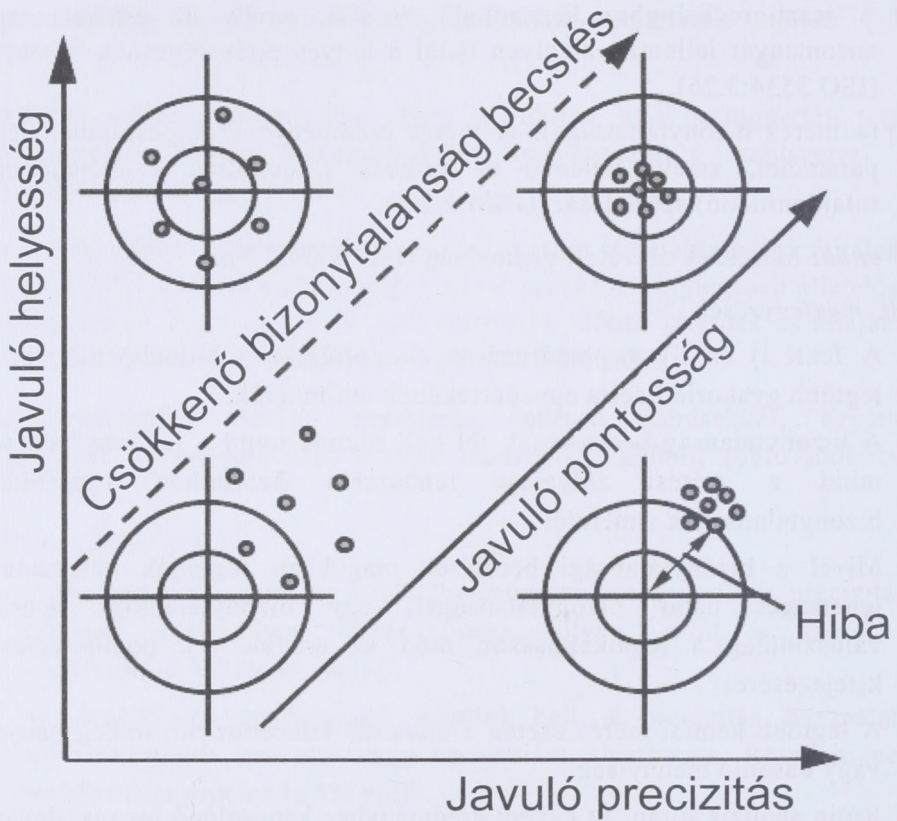
Standard bizonytalanság: Egy mérés eredményének bizonytalansága, szórással kifejezve (GUM: 2.3.1).

Kiterjesztett bizonytalanság: A mérés eredményének intervallumát meghatározó mennyiség, amely várhatóan az értékek megoszlásának széles hányadát fogja át, amelyek ésszerűen a mérendőnek tulajdoníthatók (GUM: 2.3.5).

Utóirat

A pontosság és a precizitás klasszikus illusztrációja a céltáblára lövések képében nem írja le hibátlanul a pontosságot. A pontosság a rendszeres és

véletlen hibák kombinációjára vonatkozik, nem éppen a rendszeres hibára. Ezért a következő ábra közelebb van a célhoz.



Irodalom

ISO 3534-1: Statistics – Vocabulary and Symbols.

ISO Guide 43 –1: Proficiency testing by inter-laboratory comparisons.

ISO 5725 –1: Accuracy (trueness and precision) of measurements methods and results.

GUM: ISO Guide to the expression of uncertainty in measurement. (ISO 1995) VIM:

International vocabulary of basic and general terms in metrology. (ISO 1993)

F E Prichard (Ed), Analytical measurement terminology, RSC, Cambridge (2001) ISBN 0-85404-443-4.

J Fleming, H Albus, B Neidhart, and W Wegscheider, Accred. Qual. Assur., 1997, 2, 160-166, and papers cited therein.

Fordította: Bíró György