

Gözlenen Bir Sapmanın Değerlendirilmesi

Bu broşürde, gözlenen önemli bir sapmanın düzeltilip düzeltilmeyeceği ve bunun ölçüm belirsizliği (ÖB) üzerindeki olası etkisini ele alacağız. Düzeltmenin nasıl uygulanacağı ve düzeltilmemiş bir sapmanın etkisi dikkate alınarak belirsizliğin nasıl artırılacağı bu broşürün kapsamı dışındadır.

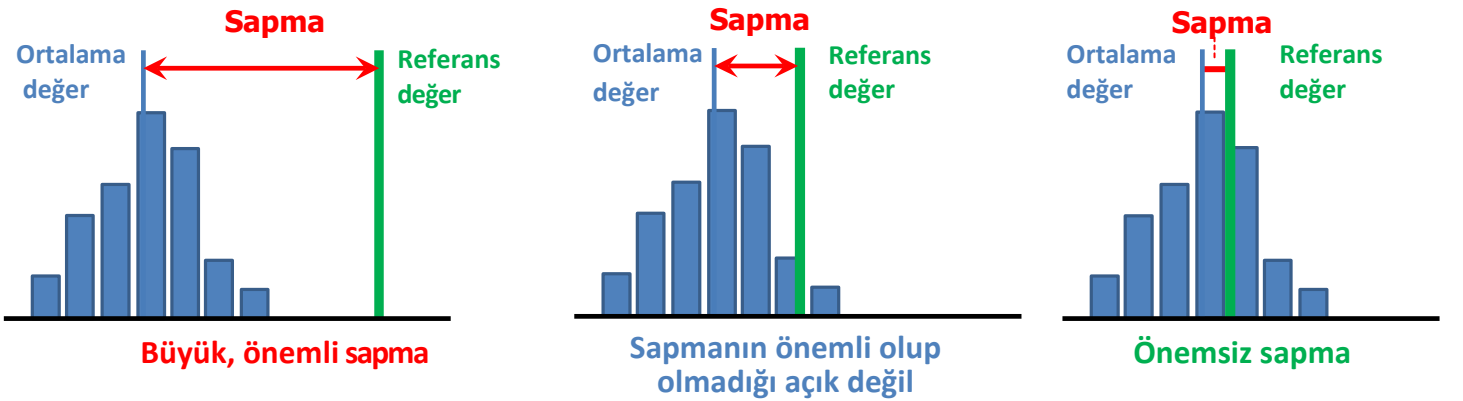
Gözlenen anlamlı bir sapmanın nasıl ele alınacağına karar verilmesinde önemli olan konular:

1. sapmanın nedenini anlayıp anlayamadığımız, ve
2. büyüklüğünün güvenilir bir şekilde belirlenip belirlenemeyeceğidir.

Ayrıca;

3. yöntem kapsamında tüm test numuneleri için sapmanın tutarlı olup olmadığı ve
4. sapma büyüklüğünün sabit mi yoksa derişim seviyesine bağılı olarak değişken mi olduğuna göre, yapılacak herhangi bir sapma düzeltmesinin çarpım şeklinde mi toplam şeklinde mi olacağına,

karar vermeliyiz.

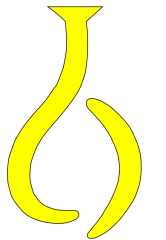


Düzeltilmeli miyiz ve ölçüm belirsizliğini arttırmalı mıyız?

Ölçümdeki belirsizlik ifadesinin ISO Rehberi, GUM [1], "ölçüm sonucunun **tespit edilen** tüm **önemli** sistematik etkiler için düzeltilmiş olduğunu" (GUM 3.2.4) kabul eder. Bu, bir ölçüm yöntemi geliştirirken, bilinen tüm sapma kaynaklarının incelenmesi, mümkünse giderilmesi veya etkisinin en aza indirilmesi gerektiği anlamına gelir. Bu gerçekleştirilemiyorsa, uygun olduğu durumlarda düzeltme uygulanmalı ve ölçüm belirsizliği gözden geçirilmelidir.

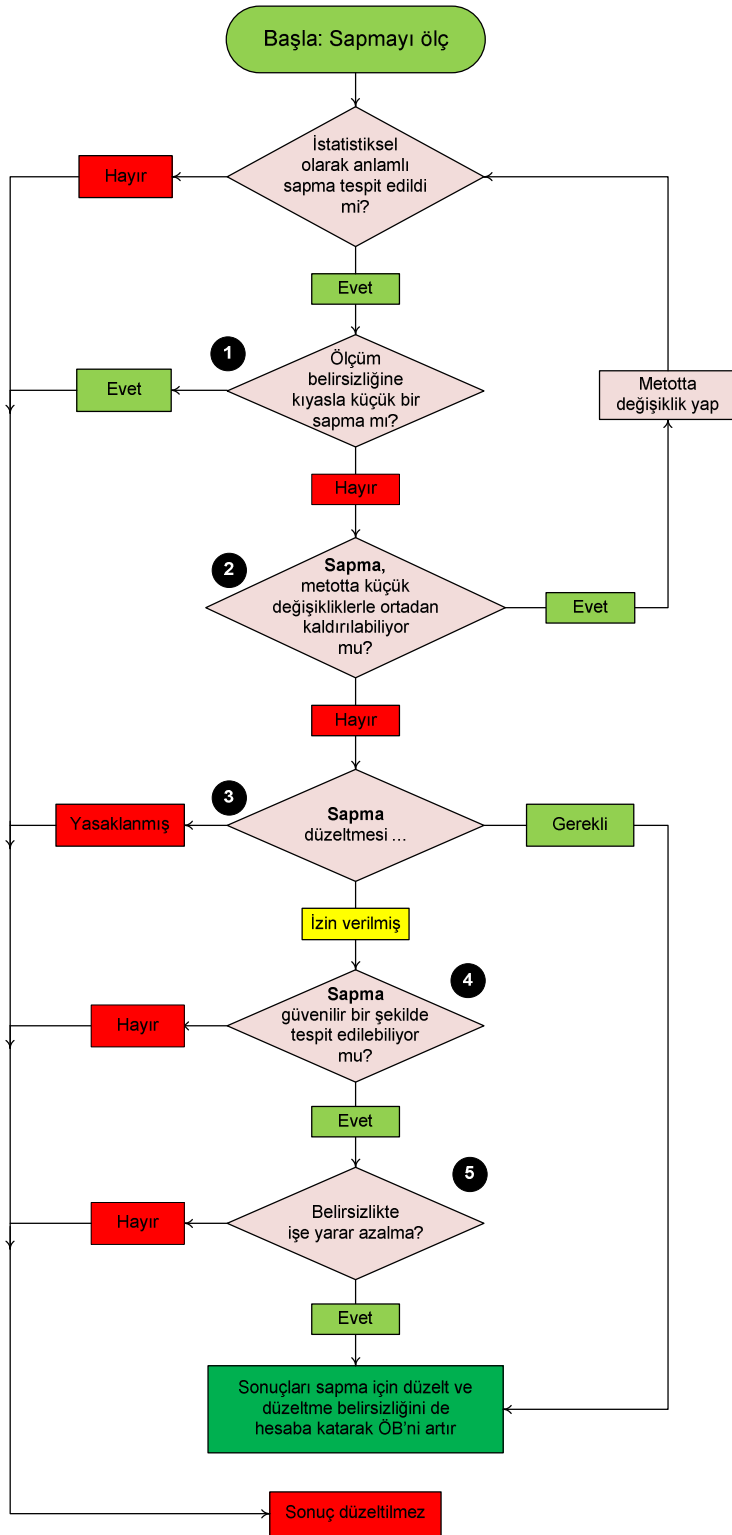
Ölçülenin net bir şekilde tanımlandığı, bilinen tüm sapmaların yöntem geliştirme aşamasında en aza indirildiği (ör. yöntemde girişimlerin etkisinin en aza indirildiği ya da bir düzeltmenin yapıldığı) bir standart yöntem veya tam anlamıyla geliştirilmiş kurum içi bir yöntemle sahip olduğumuzu varsayalım. Geçerli kılmanın bir parçası olarak bir sonraki adım, yöntem kapsamında belirtilmiş derişim aralığı ve farklı matrisler için ek herhangi bir sapmanın güvenilir şekilde belirlenmesidir. Bir sonraki sayfada, anlamlı herhangi bir ek sapmanın nasıl ele alınacağını özetleyen bir yol haritası sunmaktayız.

Bir laboratuvarında gözlemlenen sapmanın laboratuvarın yanı sıra yöntemden de kaynaklanabileceğine dikkat edilmelidir. Ölçülenin, yöntemin uygulanışına bağılı olarak tanımlandığı ampirik yöntemler için, yöntem sapması tanım gereği sıfırdır, ancak yine de laboratuvar sapmasının dikkate alınması gerekir.



Eurachem

A FOCUS FOR
ANALYTICAL CHEMISTRY
IN EUROPE



(1) Küçük bir sapmayı ortadan kaldırma ve düzeltme kaynak gerektireceği için, ortadan kaldırmaya veya düzeltmeye çalışmanın bir anlamı yoktur.

(2) Sapma ihmal edilebilir değilse, en iyi yaklaşım, mümkünse yöntemde değişiklik yaparak sapmayı ortadan kaldırmaya çalışmaktır.

(3) Sapma ihmal edilebilir değilse, ancak ortadan kaldırılmanın imkânsız ya da uygulanabilir olmadığı durumlarda sapma için düzeltme yapmayı düşünebiliriz. Üç olasılık vardır:

1. Düzeltme gerekebilir (ör. yönetmelikler gereği).
2. Düzeltme yasak olabilir, bu durumda hiçbir düzeltme yapılmamalıdır.
3. Düzeltmeye izin verilebilir. Bu durumda düzeltmenin gerekçelendirilip gerekçelendirilemeyeceğini belirlemek için iki kritere daha bakmalıyız.

(4) Sapma güvenilir bir şekilde belirlenebilir ve yöntem kapsamındaki tüm test örneklerine uygun bir düzeltme yöntemi uygulanabilirse sapma için düzeltme kararı alabiliriz. Ancak sapmanın nedeni bilinmiyorsa sapma düzeltilmesi genellikle önerilemez. Sapma güvenilir bir şekilde belirlenemiyorsa, sapma için düzeltme yapmamalıyız. Güvenilir olmayan bir sapma tahmine göre sonucu düzeltirsek sonuçların belirsizliğini artırabiliriz.

(5) Sapma için düzeltme, ölçüm belirsizliğinde (ÖB) sadece faydalı bir azalma sağlıyorsa anlamlıdır. Sapma için düzeltme, sadece düzeltmenin ÖB'sinin, düzeltme uygulanmamasından kaynaklanan ÖB bileşeninden küçük olduğu durumlarda anlamlıdır.

(6) Anlamlı bir sapma düzeltilmezse, ne yapılacağı konusunda açık bir şekilde tavsiyede bulunmak zordur. Geri kazanım düzeltilmesi için, IUPAC [2] düzeltme uygulanmadığında bazı olasılıkları şu şekilde sıralar:

1. Hiçbir şey yapmayın;
2. Hem sonucun hem de geri kazanımın belirsizliğini içerecek şekilde geri kazanımı ayrıca raporlayın
3. Sonuçların belirsizlik tahmininde sapmayı hesaba katın

Bu ilkeler diğer sapma biçimlerine uygulanabilir. Daha fazla seçenek literatürde ele alınmıştır: bakınız, örneğin, kaynak [3]

[1] JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>

[2] Harmonised guidelines for the use of recovery information in analytical measurement, Pure & Appl. Chem., Vol. 71, No. 2, pp. 337–348, 1999.

[3] B. Magnusson, S. L. R. Ellison Anal Bioanal Chem 2008, 390, 201–213.