



KALIBRACJA LINIOWA W ZAGADNIENIU WALIDACJI METOD POMIAROWYCH

Michał Iwaniec, StatSoft Polska Sp. z o.o.

Wstęp

Badanie stopnia zanieczyszczenia środowiska, analiza jakości produkowanych wyrobów czy też inne zagadnienia związane ze zdobywaniem informacji dotyczących różnych zjawisk muszą być oparte na realnych danych. Chcielibyśmy, żeby informacja (dane), którą otrzymujemy, i na podstawie której podejmujemy decyzję, była pewna. Z drugiej strony musimy pogodzić się z faktem, że zjawiska zachodzące w przyrodzie zazwyczaj są skomplikowane, trudne w opisie i charakteryzują się zmiennością. W celu poznania interesujących nas zjawisk wykonujemy pomiary. Dokonywanie pomiarów, niezależnie od tego, czy jest to zmierzenie obwodu pasa tasiemką czy wyznaczenie procentu zawartości pierwiastka w roztworze, jest również pewnym zjawiskiem (procesem), które będzie charakteryzować się zmiennością. Zmienność będzie odpowiedzialna za niepewność otrzymanego wyniku i pośrednio również za niepewność decyzji podejmowanych w oparciu o te wyniki.

Z powyższego wynika, że zanim na podstawie danych podejmiemy decyzję, powinniśmy poznać, jaką niepewność do tej decyzji wnoszą niedokładne pomiary. W przypadku pomiaru obwodu pasa niepewność rzędu 10-20% prawdopodobnie nie będzie niosła ze sobą drastycznych skutków. W najgorszym przypadku będziemy musieli pofatygować się do sklepu i wymienić np. spodnie na trochę szersze lub trochę węższe. Naturalne jest, że sytuacja będzie inna w przypadku pomiaru zawartości substancji aktywnej w leku.

Widać więc, że ocena niepewności pomiarów jest zagadnieniem istotnym. Na tyle istotnym, że została ujęta w oficjalne normy, aby zagwarantować poprawność wykonywania tejże oceny.

Wszędzie tam, gdzie niepewność pomiarów nie może zostać pominięta, metody pomiarowe powinny zostać zwalidowane. Celem walidacji jest dostarczenie obiektywnych dowodów na to, że niepewność stosowanej metody pomiarowej jest adekwatna do badanego zjawiska. Zazwyczaj powinniśmy udowodnić, w sposób sformalizowany, że zmienność metody pomiarowej jest odpowiednio mała w porównaniu ze zmiennością ocenianego przy jej użyciu zjawiska.

Na zmienność, a co za tym idzie niepewność metody pomiarowej składa się kilka czynników. W niniejszym artykule zostanie omówiona kalibracja liniowa z zastosowaniem



materiałów odniesienia. Przedstawiony sposób postępowania został oparty na wytycznych zawartych w normie: PN-ISO 11095. Omówione zostaną tutaj również niektóre zagadnienia, które norma wskazuje jako ważne, niemniej jednak nie są tam one omawiane, np. ocena normalności.

Walidacja systemów pomiarowych

Niniejszy artykuł co prawda jest poświęcony metodom statystycznym w kalibracji liniowej, ale trudno to zagadnienie oderwać od bardziej ogólnego problemu walidacji. Podczas walidacji metod pomiarowych pod rozwagę badacza powinny zostać wzięte następujące parametry:

- ◆ specyficzność,
- ◆ precyzja (powtarzalność i odtwarzalność),
- ◆ dokładność – poprawność,
- ◆ zakres metody,
- ◆ granica wykrywalności,
- ◆ granica oznaczalności,
- ◆ stabilność w czasie,
- ◆ liniowość.

Jak widać, zagadnienie liniowości jest tylko jednym z elementów potrzebnych do tego, aby wykazać, że rozważana metoda pomiarowa jest poprawna. Wszystkie wymienione wyżej zagadnienia mogą być wspierane obliczeniowo przez program *STATISTICA*. Przykładowo czynniki precyzji mogą zostać wyznaczone w module *Analiza procesu*, podczas badania stabilności można skorzystać z kart kontrolnych Shewharta dostępnych w module *Karty kontrolne*. Weryfikacja powyższych parametrów wymaga przede wszystkim wiedzy statystycznej dotyczącej zastosowania odpowiednich metod i interpretacji uzyskanych wyników. Raport podsumowujący prace walidacyjne powinien w jasny dla czytelnika sposób potwierdzać spełnienie wymagań przez metodę pomiarową. W przypadku gdy prace te mogą być wykonane tylko raz, sytuacja z organizacyjnego punktu widzenia nie jest trudna. Problem pojawia się w przypadku, kiedy dane laboratorium oznacza wiele parametrów, wieloma metodami i potwierdzanie ich zgodności musi być przeprowadzane cyklicznie. Zasoby laboratorium, a co się z tym wiąże koszty, mogą wtedy zostać w znaczny sposób obciążone. Warto wtedy rozważyć zautomatyzowanie działań (wykonywania analiz i tworzenia raportów), co pozwoli w znaczny sposób odciążyć pracowników laboratorium.

Ogólne zasady kalibracji

Kalibracja jest zasadniczą częścią większości procedur pomiarowych. Ma ona na celu określenie zależności pomiędzy wartościami wskazanymi przez system pomiarowy



a wartościami wzorców. W normie PN-ISO 11095 wzorcami są materiały odniesienia: RM (*ang. reference materials*).

Materiał odniesienia (RM) – substancja albo sztucznie wywołane zjawisko, którego wartości zostały wystarczająco dobrze określone, aby wykorzystać go do walidacji systemu pomiarowego [1].

Zarówno w przytoczonej normie, jak i w tym artykule przyjęte jest fundamentalne założenie, że zależność pomiędzy wartościami wzorców a wartościami uzyskiwanymi z metody pomiarowej jest liniowa. Jeżeli założenie to nie jest spełnione, należy wtedy zastosować inne, odpowiednio zmodyfikowane podejście. Norma, w przypadku kiedy liniowość jest wątpliwa, proponuje metodę zwaną „nawiasowaniem”. W celu zweryfikowania założenia o liniowości i obliczenia innych niezbędnych statystyk zaproponowana została Metoda Podstawowa.

Kolejnym założeniem jest, że resztowe odchylenie standardowe będzie stałe lub proporcjonalne do wartości RM.

Podczas przeprowadzania eksperymentu zalecane jest, aby warunki były takie same jak w przypadku normalnej pracy systemu pomiarowego. Zakres wybranych wartości RM powinien pokrywać zakres wartości, które są napotymane w normalnych warunkach. Wartości RM powinny być również w miarę możliwości rozłożone w równych odstępach.

Do wyznaczenia funkcji kalibracji należy użyć co najmniej 3 RM, niemniej do wstępnej oceny zalecana jest większa ich liczba. Każdy z RM powinien być mierzony co najmniej dwukrotnie. W celu ujęcia standardowych warunków pracy systemu, zarówno czas, jak i warunki wykonywania prób, powinny być odpowiednio szerokie.

Podczas analizy danych powinniśmy przyjąć następujący sposób postępowania:

1. Sprawdzić wstępnie wykres danych w celu odrzucenia ewentualnych wartości odstających.
2. Oszacować liniową funkcję kalibracji przy założeniu stałości resztowego odchylenia standardowego.
3. Sporządzić wykres funkcji kalibracji i przeprowadzić testy sprawdzające założenia.
4. W przypadku braku stałości resztowego odchylenia standardowego uwzględnić ten fakt w obliczeniach.
5. Wykorzystać funkcję kalibracji do transformacji przyszłych wyników.

Metoda podstawowa – wstępna ocena danych

Norma zaleca, aby przed przystąpieniem do analizy wyników ocenić na wstępie dane w szczególności pod kątem ewentualnych wartości odstających, które mogą być wynikiem np. grubych błędów. Norma nie podaje jednak żadnej techniki obliczeniowej, która pozwoli na weryfikację ewentualnych wartości odstających.



W przypadku kiedy mamy do czynienia z zależnością 2 zmiennych, w naszym przypadku jest to zależność pomiędzy wynikiem pomiaru a wartością RM, do weryfikacji wartości odstających można użyć karty kontrolnej regresji. Technika ta jest bardzo rzadko wykorzystywana w praktyce niemniej wydaje się, że dla rozważanego zagadnienia będzie spełniać swoją rolę.

Celem analizy jest wyznaczenie – w oparciu o dane – obszaru, w którym będą zawarte przypadki „standardowe”. Jeżeli natomiast punkt znajdzie się poza tym obszarem, są podstawy ku temu, aby sądzić, że jest on podejrzany i być może powinien zostać odrzucony.

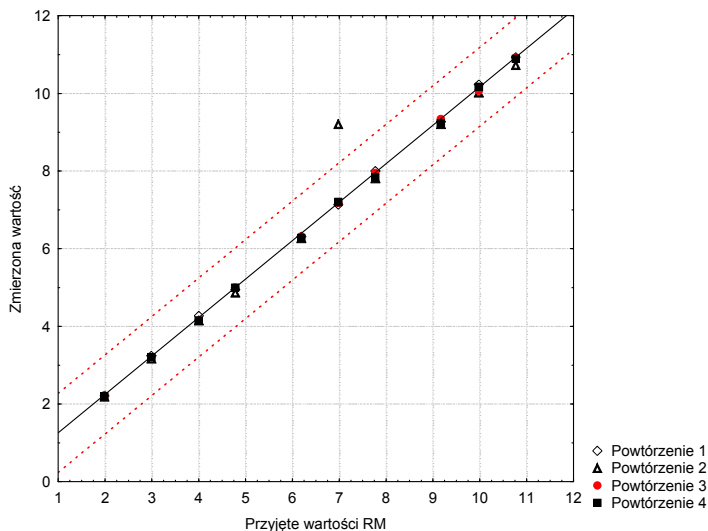
Środek obszaru wyznaczony będzie przez prostą regresji, natomiast dolna i górna granica kontrolna są wyznaczane w oparciu o rozrzut punktów wokół prostej regresji. Zatem im bardziej punkty będą rozrzucone wokół prostej, tym obszar kontrolny, wyznaczony przez dolną i górną granicę kontrolną, będzie szerszy. I na odwrót. Analogicznie jak to jest w przypadku kart kontrolnych Shewharta, położenie granic kontrolnych jest wyznaczane w oparciu o dane, którymi dysponujemy.

W celu zobrazowania działania tej analizy rozważmy dane, które zostały przytoczone w normie z wprowadzonym zaburzeniem, grubym błędem:

Tabela 1. Przykładowe dane dla kalibracji liniowej. Dane przygotowane w oparciu o [1].

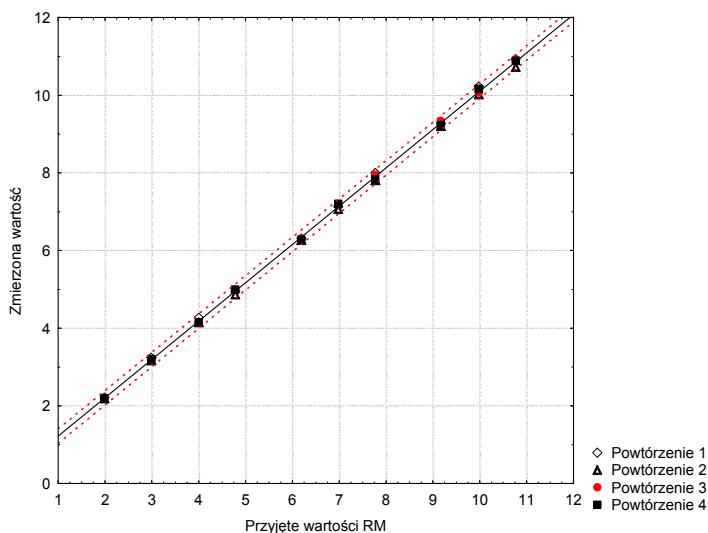
Wartości odniesienia	Zmierzone wartości			
	Powtórzenie 1	Powtórzenie 2	Powtórzenie 3	Powtórzenie 4
1.99	2.21	2.19	2.22	2.2
2.99	3.24	3.17	3.21	3.21
4	4.27	4.15	4.15	4.15
4.78	4.95	4.87	5	5
6.19	6.31	6.27	6.31	6.28
6.98	7.14	9.21	7.18	7.2
7.77	8	7.81	7.95	7.84
9.17	9.27	9.21	9.34	9.23
9.98	10.23	10.02	10.07	10.17
10.77	10.93	10.73	10.92	10.89

Stworzona dla tych danych karta kontrolna regresji będzie wyglądać następująco:



Rys. 1. Karta kontrolna regresji z pomiarem odstającym.

Widać, że sztucznie wprowadzone zaburzenie, zostało wykryte na karcie. Jeżeli teraz wprowadzimy poprawną wartość, karta przyjmie następującą postać:



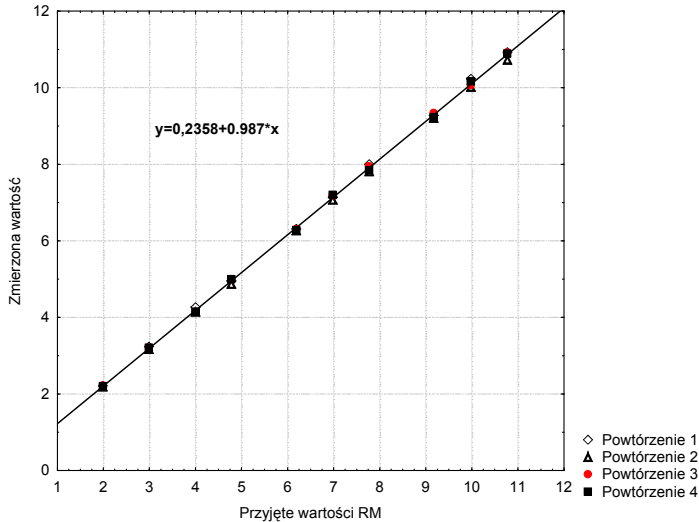
Rys. 2. Karta kontrolna regresji.

Po zweryfikowaniu wartości odstających możemy przystąpić do dalszych kroków metody podstawowej.



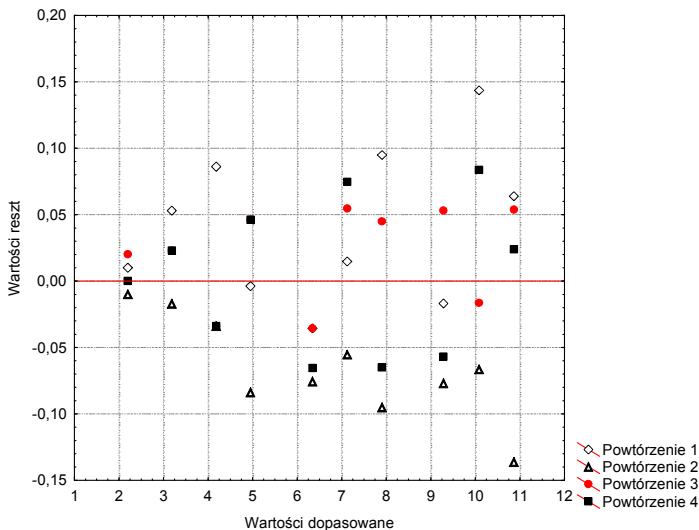
Metoda podstawowa – szacowanie i wykreślanie funkcji kalibracji i reszt

Do danych otrzymanych z eksperymentu dopasowywana jest funkcja liniowa metodą najmniejszych kwadratów. Funkcja kalibracji wyznaczona dla danych z poprzedniego rozdziału przyjmie postać jak na rysunku poniżej:



Rys. 3. Prosta regresji dopasowana do danych.

Kolejny wykres pokazuje, jak rozkładają się reszty, czyli różnice pomiędzy zebranymi danymi a modelem, którym w naszym przypadku jest uzyskana wyżej funkcja liniowa:

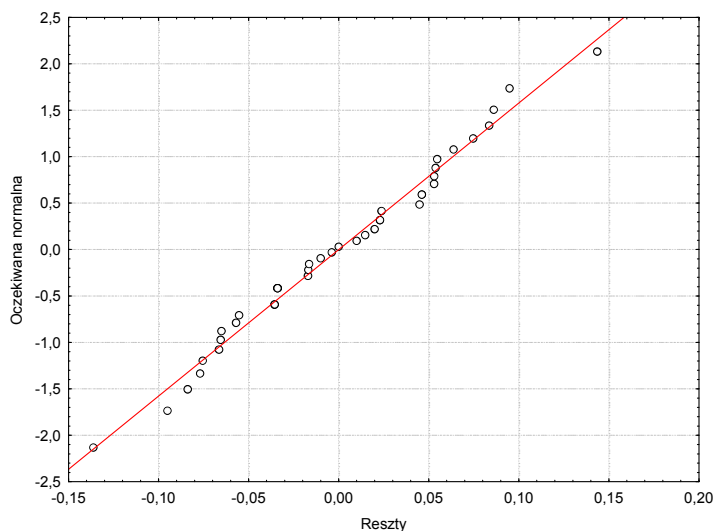


Rys. 4. Wykres reszt (różnic pomiędzy wartością pomiarów a wyznaczoną prostą).

Norma zaleca, aby stosować powyższe 2 rysunki do oceny założeń. Oczywiście ocena rysunków może dostarczyć wielu informacji, ale my podejmiemy do problemu weryfikacji założeń w sposób bardziej formalny i zaproponujemy odpowiedni zestaw testów statystycznych weryfikujący założenia.

Metoda podstawowa – weryfikacja założeń

Formalnie, aby móc skorzystać z równania kalibracji, powinniśmy spełnić założenie o normalności reszt. W celu weryfikacji normalności posłużymy się wykresem normalności oraz testem normalności Shapiro-Wilka. Wykres normalności reszt dla rozważanych tu danych przedstawiony jest na rysunku poniżej:



Rys. 5. Wykres normalności reszt.

Z powyższego wykresu wynika, że nie ma podstaw, aby sądzić, że rozkład danych odbiega od założonego rozkładu normalnego – punkty układają się wzdłuż prostej linii. Poniżej znajduje się tabela z wynikami testu Shapiro-Wilka:

Tabela 2. Statystyki do oceny normalności.

Liczba obserwacji	Statystyka S-W	p
40	0.9863	0.9027

Wartość prawdopodobieństwa testowego p jest silnie większa od przyjmowanej wartości granicznej 0,05, czyli nie ma podstaw, aby odrzucić założenie normalności rozkładu reszt. Potwierdza to wnioski wyciągnięte z rys. 5.

Kolejnym założeniem, które powinniśmy sprawdzić, jest założenie o jednorodności reszt. Z przytoczonego poprzednio rysunku (rys. 4) obrazującego reszty dla modelu można podejrzewać, że ich rozrzut rośnie wraz ze wzrostem badanych wartości. W tabeli poniżej przedstawione są wyniki testu White'a:

Tabela 3. Statystyki do testu White'a.

Statystyka F	p
9.8470	0.0033

W tabeli powyżej wartość prawdopodobieństwa testowego jest mniejsza od granicznej wartości 0,05, zatem założenie o stałości wariancji reszt wraz ze zmianą wartości RM musi zostać odrzucone.

Jeżeli powyższe założenie byłoby spełnione, wtedy analiza mogłaby zostać zakończona i przyszłe dane powinny być transformowane za pomocą utworzonej wcześniej krzywej kalibracji. W tym przypadku następnym krokiem jest transformacja danych, która pozwoli na spełnienie tego założenia.

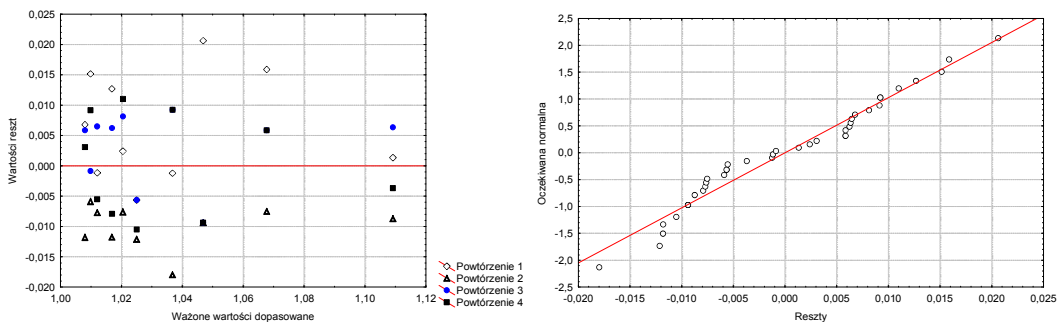
Funkcja kalibracji przy założeniu proporcjonalnej wariancji

W normie zaproponowany jest model, w którym obie strony równania prostej podzielone są przez wartość referencyjną. Po przeprowadzeniu tej transformacji i ponownym wykonaniu obliczeń dla wykorzystywanego tu zestawu danych otrzymujemy funkcję następującej postaci:

$$\hat{y} = 0,2469 + 0,9851x$$

Postać funkcji kalibracji różni się nieznacznie od wyznaczonej poprzednio.

Zobaczmy, jak teraz wyglądają wykresy: rozrzutu reszt i normalności:



Rys. 6. Wykres reszt i wykres normalności reszt po transformacji danych.

Rozrzut reszt jest stały wraz ze wzrostem wartości RM, jak również na drugim wykresie nie widać poważnych odstępstw od normalności. Ponadto wartość prawdopodobieństwa



testowego dla testu White'a wynosi 0,914, co nie pozwala na odrzucenie hipotezy o stałości wariancji resztowej.

Ocena niedopasowania funkcji kalibracji

Ostatnim elementem, który powinien zostać sprawdzony, jest ocena niedopasowania funkcji kalibracji. Norma proponuje, aby do tego celu wykorzystać tablicę analizy wariancji (ANOVA), która pozwala na porównanie zmienności wynikającej z niedopasowania modelu ze zmiennością wynikającą z niezdolności systemu do dokładnego powtarzania pomiarów.

Tabela 4. Statystyki do oceny niedopasowania funkcji kalibracji.

Źródła zmienności	Stopnie swobody DF	Sumy kwadratów SS	Iloraz F	Wartość p
Funkcja kalibracji	1	0.0370	0.7346	0.6605
Reszta	38	0.0034		
Niedopasowanie	8	0.00055		
Czysty błąd	30	0.00282		
Całkowita zmienność	39	0.0403		

Podobnie jak w poprzednich testach, oprócz statystyki testowej F, którą moglibyśmy porównać z wartością funkcji F dla poziomu prawdopodobieństwa 0,05, zostało tutaj również obliczone prawdopodobieństwo testowe p, odpowiadające wartości statystyki F. Wartość tego prawdopodobieństwa jest silnie większa od 0,05, zatem zależność liniowa jest odpowiednia dla przeprowadzonego eksperymentu.

Literatura

1. PN-ISO 11095 – Kalibracja liniowa z zastosowaniem materiałów odniesienia, 2001.
2. LeRoy A. Franklin, Belva J. Cooley, Gary Elrod, "Comparing the importance of variation and mean of distribution", Quality Progress, 1999, s. 90–94.
3. Douglas C. Montgomery, „Introduction to statistical quality control”, Third edition, John Wiley & Sons, Inc., 1997.
4. Tomasz Greber, „Statystyczne sterowanie procesami – doskonalenie jakości z pakietem STATISTICA”, StatSoft Polska Sp. z o.o., 2000.
5. Forrest W. Breyfogle III, „Implementing Six Sigma, Smarter Solutions Using Statistical Methods”, John Wiley & Sons, Inc., 1999.