

Usporedba mjernog rezultata s certificiranom vrijednošću

siječanj 2010.

Objašnjava se usporedba mjernog rezultata dobivenog analizom certificiranog referentnog materijala s certificiranom vrijednošću. Metoda uspoređuje razliku između certificirane i izmjerene vrijednosti s njenom nesigurnošću, tj. kombiniranu nesigurnost certificirane i izmjerene vrijednosti. Daju se smjernice za određivanje standardnih nesigurnosti certificiranih vrijednosti, kao i standardnih nesigurnosti mjernih rezultata.

Autor: Thomas Linsinger

Europska komisija - Zajednički istraživački centar

Institut za referentne materijale i mjerenja (IRMM)

Retieseweg 111, 2440 Geel, Belgija

Adresa e-pošte:

thomas.linsinger@ec.europa.eu

UVOD

Jedna od najčešćih primjena certificiranih referentnih materijala je u svrhu validacije mjernih postupaka. Kako bi se to postiglo, na certificiranim referentnim materijalima se obavljaju mjerenja i rezultati se uspoređuju s certificiranim vrijednostima. Ova usporedba se često izražava kvalitativno, primjerice s mjerni rezultati se "podudaraju", "prilično podudaraju" ili čak "savršeno podudaraju" s certificiranim vrijednostima. Međutim, postoji strukturalni i kvantitativni pristup koji omogućava navođenje dokaza o postojanju mogućih pristranosti.

Ovaj pristup uzima u obzir certificiranu vrijednost, mjerni rezultat i njihove pojedinačne nesigurnosti. Te nesigurnosti se potom kombiniraju i proširena nesigurnost se uspoređuje s razlikom. Ova uputa objašnjava postupak procjene nesigurnosti i usporedbe rezultata s certificiranom vrijednošću.

OSNOVNA NAČELA

Nakon mjerenja CRM-a, apsolutna razlika između srednje izmjerene vrijednosti i certificirane vrijednosti se može izračunati kao

$$\Delta_m = |c_m - c_{CRM}|$$

Δ_mapsolutna razlika između srednje izmjerene vrijednosti i certificirane vrijednosti

c_msrednja izmjerena vrijednost

c_{CRM}certificirana vrijednost

Svaka mjera ima nesigurnost u_m kao što je opisano u ISO Vodiču za izražavanje nesigurnosti u mjerenju (GUM) [1] i Eurachem/CITAC vodiču "Kvantificiranje nesigurnosti u analitičkom mjerenju" [2]. To znači da je svaki mjerni rezultat poznat samo unutar granica ove nesigurnosti. Slično tome, certificirana vrijednost CRM-a je poznata samo unutar konkretne nesigurnosti u_{CRM} navedene na certifikatu. Nesigurnosti se većinom izražavaju kao standardne devijacije, ali samo su varijance (kvadrati standardnih devijacija)

zbrojne. Nesigurnost od Δ_m je u_Δ , i izračunava se iz nesigurnosti certificirane vrijednosti i nesigurnost mjernog rezultata prema formuli

$$u_\Delta = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2}$$

u_Δkombinirana nesigurnost rezultata i certificirane vrijednosti (= nesigurnost od Δ_m)

u_mnesigurnost mjernog rezultata

u_{CRM}nesigurnost certificirane vrijednosti

Proširena nesigurnost U_Δ , koja odgovara razini pouzdanosti od otprilike 95 %, se dobiva tako što se u_Δ pomnoži s faktorom pokrivanja (k), koji većinom ima vrijednost 2.

$$U_\Delta = 2 \cdot u_\Delta$$

U_Δproširena nesigurnost razlike između rezultata i certificirane vrijednosti

Kako bi se vrednovala metoda, Δ_m se uspoređuje s U_Δ : ako je $\Delta_m \leq U_\Delta$, to znači da nema značajne razlike između mjernog rezultata i certificirane vrijednosti.

ODREĐIVANJE POJEDINAČNIH NESIGURNOSTI

Nesigurnost certificirane vrijednosti

Proširene nesigurnosti u_{CRM} svake certificirane vrijednosti se navode na certifikatu. Svaki ERM®-certifikat također u fusnoti sadržava objašnjenje izvođenja nesigurnosti (pogledajte slike 1 i 2). U većini slučajeva faktor pokrivanja je izričito naveden (primjer možete vidjeti na slici 1). Standardna nesigurnost, u_{CRM} , certificirane vrijednosti se dobiva tako što se navedena proširena nesigurnost podijeli s faktorom pokrivanja.

U nekim slučajevima prosjeka laboratorijskih prosjeka (primjer pogledajte na slici 2). U ovom slučaju t-faktor za 95%-tnu razinu pouzdanosti

s n-1 stupnjevima slobode (pri čemu je n broj laboratorija) se treba odrediti iz statističkih tablica. [Faktor se alternativno može dobiti u programu MS Excel[®] pomoću funkcije $t_{inv}(0.05, n-1)$]. Standardna nesigurnost certificirane vrijednosti u_{CRM} se zatim dobiva tako što se navedena proširena nesigurnost podijeli s t-faktorom.

Nesigurnost izmjerene vrijednosti

Prema standardu ISO/IEC 17025 [3], mjerne nesigurnosti moraju biti poznate za svako mjerenje. U nedostatku potpunih proračuna nesigurnosti, postoji nekoliko aproksimacija (koje su poredane opadajućim redoslijedom prema upotrebljivosti) za procjenu mjernih nesigurnosti:

- 1) Standardna devijacija obnovljivosti unutar laboratorija (intermedijarna preciznost) koja se određuje iz, primjerice, grafikona kontrole kvalitete može se koristiti za (grubu) procjenu u_m .
- 2) Standardna devijacija obnovljivosti iz drugih izvora (npr. certifikacijskih izvješća dostupnih na www.erm-crm.org ili međulaboratorijskih usporedbi) se može koristiti nakon što se dokaže da je rezultat laboratorija jednak rezultatima sudionika u danom ispitivanju.
- 3) Standardna devijacija mjerenja može se koristiti kao veoma gruba procjena. Ova procjena većinom podcjenjuje stvarnu nesigurnost.

PRIMJER ERM-BB445 (POLIKLORIRANI BIFENILI U SVINJSKOJ MASTI)

POLIKLORIRANI BIFENIL 52: certificirana vrijednost = $(12,9 \pm 0,9)$ $\mu\text{g}/\text{kg}$. Fusnota 2 na certifikatu navodi da je primijenjen faktor pokrivanja $k = 2$. u_{CRM} stoga iznosi $0,9/2 \mu\text{g}/\text{kg} = 0,45 \mu\text{g}/\text{kg}$. Laboratorijska mjerenja su dala prosjek od $(14,3 \pm 1,8)$ $\mu\text{g}/\text{kg}$ (jedna standardna devijacija od 6 mjerenja tijekom tri tjedna). Standardna devijacija je podijeljena s korijenom broja mjerenja, a prosjek rezultata je uspoređen s certificiranom vrijednošću. u_m je stoga procijenjena na $1,8/\sqrt{6} \mu\text{g}/\text{kg} = 0,74 \mu\text{g}/\text{kg}$.

$$\Delta_m = |c_m - c_{MRC}| = |14,3 - 12,9| \mu\text{g}/\text{kg} = 1,4 \mu\text{g}/\text{kg}$$

$$u_\Delta = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} = \sqrt{0,74^2 + 0,45^2} \mu\text{g}/\text{kg} = 0,87 \mu\text{g}/\text{kg}$$

Proširena nesigurnost U_Δ iznosi $2 \cdot u_\Delta = 1,7 \mu\text{g}/\text{kg}$. To je veće od razlike Δ_m certificirane i izmjerene vrijednosti. Stoga izmjerena srednja vrijednost ne odstupa značajno od certificirane vrijednosti.

1 Međunarodna organizacija za standardizaciju (1993) Vodič za izražavanje nesigurnosti u mjerenju. ISO, Ženeva. ISBN 92-67-10188-9

2 Ellison SLR, Roeslein M, Williams A (urednici) (2000) EURACHEM/CITAC vodič: Kvantificiranje nesigurnosti u analitičkom mjerenju, drugo izdanje. EURACHEM. ISBN 0-948926-15-5. Dostupan na <http://www.eurachem.com>

3 Međunarodna organizacija za standardizaciju (1999) ISO/IEC 17025: Opći zahtjevi za osposobljenost ispitnih i umjernih laboratorija. ISO, Ženeva

ERM[®] - BB445

PORK FAT		
Chlorobiphenyl ¹⁾ Ballschmiter No. (Congener name)	Mass fraction	
	Certified value ²⁾ [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	Uncertainty ³⁾ [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl)	14.8	1.3
52 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl)	12.9	0.9

¹⁾ As obtained by quantification using GC methods.
²⁾ Unweighted mean value of the means of 8 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and with a different method of determination. The certified value and its uncertainty are traceable to the International System of Units (SI).
³⁾ Estimated expanded uncertainty U with a coverage factor $k=2$ corresponding to a level of confidence of about 95% defined in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), ISO, 1995. Uncertainty contributions are

Slika 1: Certifikat s proširenom nesigurnošću. Standardna nesigurnost certificirane vrijednosti (u_{CRM}) se dobiva tako što se proširena nesigurnost podijeli s faktorom pokrivanja (koji u ovom slučaju iznosi 2; označen crveno)

ERM[®] - CC580

ESTUARINE SEDIMENT		
Parameter	Mass fraction (based on dry mass)	
	Certified value ¹⁾	Uncertainty ²⁾
Total Hg	132 mg / kg	3 mg / kg
CH ₃ Hg ⁺	75 μg / kg	4 μg / kg

¹⁾ Unweighted mean value of the means of 11 to 13 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and / or with a different method of determination. Certified value is based on dry mass. The certified values are traceable to SI.
²⁾ The certified uncertainty is the half-width of the 95% confidence interval of the mean defined in 1). k-factors were chosen according to the t-distribution depending of the number of accepted sets of results and were 2.179 for total Hg and 2.228 for MeHg.

Slika 2: Certifikat s intervalom pouzdanosti. Standardna nesigurnost certificirane vrijednosti (u_{CRM}) se dobiva tako što se proširena nesigurnost (koja u ovom slučaju iznosi 4 za CH₃Hg) podijeli s faktorom pokrivanja (koji u ovom slučaju iznosi 2,228; označen crveno)