

Porovnání výsledku měření s certifikovanou hodnotou

Poznámka vysvětluje porovnání výsledku měření certifikovaného referenčního materiálu s certifikovanou hodnotou. Metoda srovnává rozdíl mezi certifikovanou a naměřenou hodnotou s jeho nejistotou, tj. s kombinovanou nejistotou certifikované a naměřené hodnoty. Uvedeny jsou pokyny, jak určit standardní nejistoty certifikovaných hodnot a standardní nejistoty výsledků měření.

pAutor: Thomas Linsinger

Evropská komise - Společné výzkumné středisko (JRC)

Institut pro referenční materiály a měření (IRMM)

Retieseweg 111, 2440 Geel, Belgie

E-mail: thomas.linsinger@ec.europa.eu

www.erm-crm.org

ÚVOD

Jedním z nejčastějších použití certifikovaných referenčních materiálů je validace postupů měření. Za tímto účelem se provádí měření certifikovaných referenčních materiálů a výsledky se srovnávají s certifikovanými hodnotami. Toto srovnání se často popisuje kvalitativně, například že výsledky měření „odpovídají“, „dobře odpovídají“, nebo dokonce „přesně odpovídají“ certifikovaným hodnotám. Existuje však strukturovaný a kvantitativní přístup, který umožňuje učinit závěr o existenci jakékoli případné systematické chyby.

Tento přístup zohledňuje certifikovanou hodnotu, výsledek měření a jejich příslušné nejistoty. Tyto nejistoty se poté zkombinují a rozšířená nejistota se porovná s rozdílem. Tato aplikační poznámka vysvětluje postup odhadu nejistoty a porovnání výsledků s certifikovanou hodnotou.

HLAVNÍ ZÁSADY

Po změření certifikovaného referenčního materiálu (CRM) se absolutní hodnota rozdílu mezi střední naměřenou hodnotou a certifikovanou hodnotou vypočte takto:

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

Δ_m absolutní hodnota rozdílu mezi střední naměřenou hodnotou a certifikovanou hodnotou

c_m střední naměřená hodnota

c_{CRM} certifikovaná hodnota

Každé měření má nejistotu u_m , jak je popsáno v pokynech „ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM) [1] a pokynech „Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ [2]. To znamená, že jakýkoli výsledek měření je znám pouze v mezích této nejistoty. Podobně je certifikovaná hodnota pro CRM známa pouze se stanovenou nejistotou u_{CRM} , která je uvedena na certifikátu. Nejistoty se zpravidla vyjadřují jako směrodatné odchylky, ale pouze rozptýl (druhé mocniny

směrodatných odchylek) lze sčítat. Nejistota hodnoty Δ_m se značí u_Δ a vypočte se z nejistoty certifikované hodnoty a nejistoty výsledku měření podle vzorce

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

u_Δ kombinovaná nejistota výsledku a certifikované hodnoty (= nejistota Δ_m)

u_m nejistota výsledku měření

u_{CRM} nejistota certifikované hodnoty

Rozšířená nejistota U_Δ , která odpovídá přibližně 95% intervalu spolehlivosti, se získá vynásobením hodnoty u_Δ koeficientem rozšíření (k), který je obvykle roven 2.

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

U_Δ rozšířená nejistota rozdílu výsledku a certifikované hodnoty

Při hodnocení metody se Δ_m porovná s U_Δ ; pokud $\Delta_m \leq U_\Delta$, pak mezi výsledkem měření a certifikovanou hodnotou není významný rozdíl.

STANOVENÍ NEJISTOT

JEDNOTLIVÝCH

Nejistota certifikované hodnoty

Rozšířené nejistoty U_{CRM} každé certifikované hodnoty jsou uvedeny na certifikátu. Každý certifikát ERM® rovněž v poznámce pod čarou obsahuje vysvětlení, jak byla nejistota odvozena (viz obrázky 1 a 2). Ve většině případů je explicitně uveden koeficient rozšíření (příklad viz obrázek 1). Standardní nejistota u_{CRM} certifikované hodnoty se získá vydělením uvedené rozšířené nejistoty koeficientem rozšíření.

V některých případech nejistota odpovídá 95% intervalu spolehlivosti průměru středních hodnot laboratoří (příklad viz obrázek 2). V tomto případě je třeba kritickou hodnotu t-rozdělení pro 95% interval spolehlivosti s n-1 stupni volnosti (kde n je počet laboratoří) určit

ze statistických tabulek. [Popřípadě lze kritickou hodnotu t -rozdělení odvodit v programu MS Excel[®] pomocí funkce $\text{tinv}(0,05; n-1)$]. Standardní nejistota u_{CRM} certifikované hodnoty se pak získá jako podíl uvedené rozšířené nejistoty a kritické hodnoty.

Nejistota naměřené hodnoty

Podle normy ISO/IEC 17025 [3] musí být nejistoty měření známy pro každé měření. Chybí-li úplná bilance nejistot, je k dispozici několik aproximací (seřazeno sestupně podle užitečnosti), kterými lze nejistoty měření odhadnout:

- 1) Jako (hrubý) odhad u_m lze použít směrodatnou odchylku reprodukovatelnosti v rámci jedné laboratoře (mezilehlá přesnost) určenou např. z regulačních diagramů pro řízení jakosti.
- 2) Směrodatnou odchylku reprodukovatelnosti z jiných zdrojů (např. certifikační zprávy dostupné na adrese www.erm-crm.org, nebo mezilaboratorní porovnávání) lze použít poté, co bylo prokázáno, že výkonnost laboratoře je rovnocenná s výkonností účastníků příslušné studie.
- 3) Jako velmi hrubý odhad lze použít směrodatnou odchylku měření prováděných. Tento odhad zpravidla podhodnocuje skutečnou nejistotu.

ERM[®] - BB445

PORK FAT		
Chlorobiphenyl ¹⁾ Ballscmitter No. (Congener name)	Mass fraction	
	Certified value ²⁾ [µg/kg]	Uncertainty ³⁾ [µg/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 with a different method of determination. The certified value and its uncertainty are traceable to the International System (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 a

Obr. 1: Certifikát s rozšířenou nejistotou. Standardní nejistota certifikované hodnoty (u_{CRM}) se získá jako podíl rozšířené nejistoty a koeficientu rozšíření (v tomto případě 2; označen červeně)

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 CH₃Hg.

Obr. 2: Certifikát s intervalem spolehlivosti. Standardní nejistota certifikované hodnoty (u_{CRM}) se získá jako podíl rozšířené nejistoty (v tomto případě 4 pro CH₃Hg) a koeficientu rozšíření (v tomto případě 2,228; označen červeně)

PŘÍKLAD: ERM-BB445 (PCB VE VEPŘOVÉM TUKU)

PCB 52: certifikovaná hodnota = (12.9 ± 0.9) µg/kg. Poznámka pod čarou 2 v certifikátu uvádí, že byl použit koeficient rozšíření $k = 2$. u_{CRM} je tedy $0.9/2$ µg/kg = 0.45 µg/kg.

Z laboratorních měření se získal průměr (14.3 ± 1.8) µg/kg (jednonásobek směrodatné odchylky pro 6 měření provedených v průběhu tří týdnů). Směrodatná odchylka se vydělí druhou odmocninou počtu měření protože se porovnává průměr výsledků s certifikovanou hodnotou. Odhad u_m tedy činí $1.8/\sqrt{6}$ µg/kg = 0.74 µg/kg.

$$\Delta_m = |c_m - c_{MRC}| = |14.3 - 12.9| \mu\text{g}/\text{kg} = 1.4 \mu\text{g}/\text{kg}$$

$$u_\Delta = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} = \sqrt{0.74^2 + 0.45^2} \mu\text{g}/\text{kg} = 0.87 \mu\text{g}/\text{kg}$$

Rozšířená nejistota U_Δ je $2 \cdot u_\Delta = 1.7$ µg/kg. To je více, než činí rozdíl Δ_m mezi certifikovanou a naměřenou hodnotou. Naměřená střední hodnota se tedy výrazně neliší od certifikované hodnoty.

1 International Standards Organisation (1993) Guide to the expression of uncertainty in measurement [Pokyny pro vyjadřování nejistot měření]. ISO, Ženeva. ISBN 92-67-10188-9.

2 Ellison SLR, Roeslein M, Williams A (eds) (2000) EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement [Stanovení nejistoty analytického měření], 2. vydání. EURACHEM. ISBN 0-948926-15-5. K dispozici na adrese <http://www.eurachem.com>

3 International Standards Organisation (1999) ISO/IEC 17025: Všeobecné požadavky na způsobilost zkušebních a kalibračních laboratoří. ISO, Ženeva.