

## Mérési eredmény összehasonlítása a hiteles értékkel

2011 január

*Egy hiteles anyagmintán elvégzett mérés eredményének a hiteles értékkel történő összehasonlításának magyarázata. A módszer a hiteles és a mért érték közötti különbséget hasonlíja össze annak bizonytalanságával, azaz a hiteles és a mért érték összetett bizonytalanságával. Útmutatás arról, hogy miként kell meghatározni a hiteles értékek standard bizonytalanságát, valamint a mérési eredmények standard bizonytalanságát.*

Szerző: Thomas Linsinger

Európai Bizottság – Közös Kutatóközpont  
Referenciaanyag- és Mérésügyi Intézete (RMI)  
Retieuseweg 111, 2440 Geel, Belgium

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

www.erm-crm.org

### BEVEZETÉS

A hiteles anyagminták (CRM) egyik leggyakoribb alkalmazási területe a mérési eljárások validálása. Ennek érdekében a hiteles anyagmintán méréseket végeznek és a kapott értékeket összehasonlítják a hiteles értékekkel. Ezt az összehasonlítást gyakran úgy minősítik, mint például a mérési eredmények „egyeznek”, „jól egyeznek”, vagy akár „tökéletesen megegyeznek” a hiteles értékekkel. Azonban létezik egy strukturált, mennyiségi megközelítés is, amely lehetővé teszi, hogy következtetéseket vonjanak le bármiféle eltérés esetén.

Ez a megközelítés a hiteles értéket, a mérési eredményt és az egyes bizonytalanságokat veszi figyelembe. Ezeket a bizonytalanságokat azután összevetik és ezt a kiterjesztett bizonytalansági értéket összehasonlítják a hiteles érték valamint a mért érték különbségével. Ez a feljegyzés útmutatás a bizonytalanság becslésére, valamint az eredményeknek a hiteles értékekkel történő összevetésére.

### ALAPELVEK

A hiteles anyagmintán (CRM) végzett mérést követően a mérési középértéket és a hiteles értéket a következőképpen lehet kiszámítani:

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

$\Delta_m$ ..... a mért középérték és a hiteles érték közötti különbség abszolútértéke

$c_m$ ..... mért középérték

$c_{CRM}$ ..... hiteles érték

Minden egyes mérés – a mérési bizonytalanság kifejezéséről szóló ISO-útmutatóban (GUM) [1] és az „Analitikai mérések mérési bizonytalanságának mennyiségi meghatározása” című Eurachem / CITAC-útmutatóban [2] leírt módon –  $u_m$  bizonytalansággal jellemezhető. Ez azt jelenti, hogy minden mérési eredmény csak a mérés bizonytalanságának határain belül határozható meg. Hasonlóképp egy CRM hitelesített értéke is csak egy meghatározott – a tanúsítványon feltüntetett –  $u_{CRM}$  bizonytalansággal ismert. A mérési bizonytalanságot rendszerint normális szórásnégyzet adják meg, azonban csak a variancia (szórásnégyzet) additív. A  $\Delta_m$  bizonytalansága  $u_{\Delta}$ , amely a hiteles érték és a mérési eredmény bizonytalanságaiból számítható ki a következőképpen:

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

$u_{\Delta}$ ..... az eredmény és a hiteles érték kombinált bizonytalansága (= a  $\Delta_m$  bizonytalansága)

$u_m$ ..... a mérési eredmény bizonytalansága

$u_{CRM}$ ..... a hiteles érték bizonytalansága

A hozzávetőlegesen 95%-os megbízhatósági intervallumnak megfelelő  $U_{\Delta}$  kiterjesztett bizonytalanság az  $u_{\Delta}$  és egy lefedési tényező ( $k$ ) – (amely általában 2-vel egyenlő) – szorzatából kapható meg.

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

$U_{\Delta}$ ..... az eredmény és a hiteles érték különbségének kiterjesztett bizonytalansága

**Egy módszer pontosságának értékelése céljából  $\Delta_m$ -et összehasonlítják  $U_{\Delta}$ -val:  $\Delta_m \leq U_{\Delta}$  teljesülése esetén nincs jelentős eltérés a mérési eredmény és a hiteles érték között.**

### AZ EGYES BIZONYTALANSÁGOK MEGHATÁROZÁSA

#### A hiteles érték bizonytalansága

A tanúsítványon megadják minden egyes hiteles érték  $u_{CRM}$  kiterjesztett bizonytalanságát. Minden ERM<sup>®</sup>-tanúsítvány lábjegyzetben tartalmaz egy magyarázatot a bizonytalanság származtatásáról (l. 1. és 2. ábra). A legtöbb esetben a lefedési tényezőt konkrétan megadják, (erre láthatunk példát az 1. ábrán). A hiteles érték  $u_{CRM}$  standard bizonytalansága a megállapított kiterjesztett bizonytalanság és a lefedési tényező hányadosaként adható meg.

Néhány esetben a bizonytalanságot a laboratóriumi mérési középértékek átlagának 95%-os megbízhatósági intervallumaként értelmezzük (pl. 2. ábra). Ebben az esetben az  $n-1$  szabadságfokkal rendelkező 95%-os megbízhatósági intervallum  $t$  tényezőjét statisztikai táblázatokból kell kiolvasni (ahol  $n$  a laboratóriumok számát jelöli). [A tényezőt MS Excel<sup>®</sup>-ben is lehet származtatni a  $tinv(0.05, n-1)$  függvény használatával]. A hitelesített érték  $u_{CRM}$  standard bizonytalansága tehát a megállapított kiterjesztett bizonytalanság és a  $t$  tényező hányadosaként kapható meg.

## A mért érték bizonytalansága

Az ISO/IEC 17025 szabvány [3] szerint minden egyes mérés esetében meg kell adni a mérési bizonytalanságokat. A teljes bizonytalansági listák hiánya miatt számos közelítés létezik (csökkenő hasznossági sorrendbe sorolva) a mérési bizonytalanságok becslésére.

- 1) A laboratóriumon belüli reprodukálhatóságra vonatkozó szórás (közbenső precizitás) – például a minőségellenőrzési táblázatokból meghatározott módon – az  $u_m$  (hozzávetőleges) becsléseként használható.
- 2) A más forrásokból (pl. a [www.erm-crm.org](http://www.erm-crm.org) weboldalon hozzáférhető tanúsítási jelentésekből, vagy laboratóriumok közötti összehasonlításokból) származó reprodukálhatóság szórása is használható, ha bizonyított tény, hogy az adott laboratórium mérési pontossága megegyezik a szóban forgó vizsgálat résztvevőinek teljesítményével.
- 3) Végzett mérések szórása csak igen hozzávetőleges becslésként használható. Ez a becslés jellemzően alulbecsüli a tényleges bizonytalanságot.

### ERM® - BB445

PORK FAT		
Chlorobiphenyl <sup>1)</sup> Ballschmitter No. (Congener name)	Mass fraction	
	Certified value <sup>2)</sup> [µg/kg]	Uncertainty <sup>3)</sup> [µg/kg]
28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl)	14.8	1.3
52 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl)	12.9	0.9

<sup>1)</sup> As obtained by quantification using GC methods.

<sup>2)</sup> 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 of Units (SI).

<sup>3)</sup> 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

1. ábra: Tanúsítvány kibővített bizonytalansággal. A hiteles érték ( $u_{CRM}$ ) standard bizonytalansága a megállapított kibővített bizonytalanság és a lefedési tényező (ebben az esetben 2-vel egyenlő [pirossal jelölve]) hányadosaként kapható meg.

### ERM® - CC580

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

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> The certified uncertainty is the half-width of the 95% confidence interval of the mean defined in  $U$ .  $k$ -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.

2. ábra: Tanúsítvány megbízhatósági intervallummal. A hiteles érték ( $u_{CRM}$ ) standard bizonytalansága a megállapított kibővített bizonytalanság (ebben az esetben 4 a CH<sub>3</sub>Hg-ra vonatkozóan) és a lefedési tényező (ebben az esetben 2,228 [pirossal jelölve]) hányadosaként kapható meg.

## PÉLDA ERM-BB445 (PCB-K SPECK)

PCB 52: hiteles érték =  $(12.9 \pm 0.9)$  µg/kg. A tanúsítvány 2. lábjegyzete megállapítja, hogy az alkalmazott lefedési tényező  $k = 2$  volt. Az  $u_{CRM}$  tehát  $0.9/2$  µg/kg =  $0.45$  µg/kg.

A laboratóriumi mérések átlagosan  $(14.3 \pm 1.8)$  µg/kg értéket állapítottak meg (egységes szórás a három hét során elvégzett 6 mérés alapján). A szórást elosztották a mérések számának négyzetgyökével, mivel az eredmények átlagát vetették össze a hitelesített értékkel. Az  $u_m$ -et tehát  $1.8/\sqrt{6}$  µg/kg =  $0.74$  µg/kg-ra becsülik.

$$\Delta_m = |c_m - c_{CRM}| = |14.3 - 12.9| \text{ µg/kg} = 1.4 \text{ µg/kg}$$

$$u_A = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} = \sqrt{0.74^2 + 0.45^2} \text{ µg/kg} = 0.87 \text{ µg/kg}$$

A kiterjesztett bizonytalanság  $U_A$  értéke  $2 \cdot u_A = 1.7$  µg/kg. Ez nagyobb mint a hiteles és a mért érték közötti  $\Delta_m$  különbség. A mért középérték tehát nem tér el lényegesen a hiteles értéktől.

- 1 Nemzetközi Szabványügyi Szervezet (1993) Guide to the expression of uncertainty in measurement (Útmutató a mérési bizonytalanság kifejezéséhez). ISO, Genf. ISBN 92-67-10188-9
- 2 Ellison SLR, Roesslein M, Williams A (szerkesztők) (2000) EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement (EURACHEM/CITAC-útmutató: Analitikai mérések bizonytalansági mennyiségének meghatározása), 2. kiadás. EURACHEM. ISBN 0-948926-15-5. Elérhető: <http://www.eurachem.com>
- 3 Nemzetközi Szabványügyi Szervezet (1999) ISO/IEC 17025: Vizsgáló- és kalibrálólaboratóriumok felkészültségének általános követelményei, ISO, Genf