

Porovnanie výsledkov meraní s certifikovanou hodnotou

Vysvetľuje sa porovnanie výsledkov meraní na certifikovanom referenčnom materiáli s certifikovanou hodnotou. Metóda porovnáva rozdiel medzi certifikovanými a meranými hodnotami s jej neistotou, t. j. kombinovanou neistotou certifikovanej a meranej hodnoty. Uvádzajú sa pokyny ako určiť štandardné neistoty certifikovaných hodnôt, ako aj štandardné neistoty výsledkov meraní.

ÚVOD

Jedným z najčastejších použití certifikovaného referenčného materiálu je hodnotenie postupov meraní. Na dosiahnutie tohto cieľa sa vykonávajú merania na certifikovaných referenčných materiáloch a výsledky sa porovnávajú s certifikovanými hodnotami. Toto porovnanie sa často opisuje kvalitatívne, a to ako sa výsledky merania „zhodujú“, „dobře zhodujú“ alebo dokonca „presne zhodujú“ s certifikovanými hodnotami. Existuje štrukturovaný a kvantitatívny prístup, ktorý umožňuje preukázať existenciu prípadnej systematickej chyby.

V tomto prístupe sa zohľadňuje certifikovaná hodnota, výsledok merania a ich príslušné neistoty. Tieto neistoty sa následne kombinujú a rozšírená neistota sa porovnáva s rozdielom. Táto poznámka vysvetlí postup odhadnutia neistoty a porovnanie výsledkov s certifikovanou hodnotou.

ZÁKLADNÉ ZÁSADY

Po meraní CRM sa absolútny rozdiel medzi priemernou meranou hodnotou a certifikovanou hodnotou môže vypočítať ako

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

Δ_m absolútny rozdiel medzi strednou meranou hodnotou a certifikovanou hodnotou

c_m stredná meraná hodnota

c_{CRM} certifikovaná hodnota

Každé meranie má neistotu u_m , ako je opísaná v pokynoch „ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)“ [1] a v pokynoch Eurachem/CITAC „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ [2]. To znamená, že akýkoľvek výsledok merania je známy iba v rozmedzí tejto neistoty. Podobne certifikovaná hodnota CRM je známa iba s určenou neistotou u_{CRM} , vyjadrenou podľa certifikátu. Neistoty sú zvyčajne vyjadrené ako štandardné odchýlky, ale iba ich rozptyl (druhé mocniny štandardnej odchýlky)

je možno spočítať. Neistota Δ_m je u_Δ , ktorá je vypočítaná z neistoty certifikovanej hodnoty a z neistoty výsledkov merania podľa vzorca

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

u_Δ kombinovaná neistota výsledku a certifikovanej hodnoty (= neistota Δ_m)

u_m neistota výsledku merania

u_{CRM} neistota certifikovanej hodnoty

Rozšírená neistota U_Δ , zodpovedajúca približne 95 % intervalu spoľahlivosti sa získa vynásobením u_Δ koeficientom pokrytia (k), ktorý sa zvyčajne rovná 2.

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

U_Δ rozšírená neistota rozdielu medzi výsledkom a certifikovanou hodnotou

Pri hodnotení účinnosti metódy sa Δ_m porovnáva s U_Δ : Ak $\Delta_m \leq U_\Delta$, potom neexistuje výrazný rozdiel medzi výsledkom merania a certifikovanou hodnotou.

URČENIE JEDNOTLIVÝCH NEISTÔT

Neistota certifikovanej hodnoty

Rozšírené neistoty U_{CRM} každej certifikovanej hodnoty sú uvedené na certifikáte. Každý ERM®-certifikát obsahuje taktiež v poznámke pod čiarou vysvetlenie odvodu neistoty (pozri obr. 1 a 2). Vo väčšine prípadov je koeficient pokrytia explicitne uvedený, (príklad možno vidieť na obr. 1). Štandardná neistota u_{CRM} certifikovanej hodnoty sa získa vydelením uvedenej rozšírenej neistoty koeficientom pokrytia.

V niektorých prípadoch je neistota 95 % intervalu spoľahlivosti priemeru stredných hodnôt laboratórií (príklad možno vidieť na obr. 2). V tomto prípade je potrebné určiť t-koeficient 95 % intervalu spoľahlivosti s $n-1$

stupňami voľnosti (n je počet laboratórií) zo štatistických tabuliek. Prípadne sa môže koeficient odvodiť v MS Excel® použitím funkcie $\text{tinv}(0.05, n-1)$. Štandardná neistota certifikovanej hodnoty u_{CRM} sa potom získa vydelením uvedenej rozšírenej neistoty t -koeficientom.

Neistota meranej hodnoty

Podľa ISO/IEC 17025 [3], neistoty merania musia byť známe pre každé meranie. Pri chýbajúcich úplných rozpočtoch neistôt, je k dispozícii mnoho aproximácií (zoradené zostupne podľa použiteľnosti) na odhadnutie neistôt merania:

- 1) *Pri (hrubom) odhade u_m* je možno použiť štandardnú odchýlku reprodukovateľnosti (stredná presnosť) v rámci jedného laboratória, určenú z tabuliek kontroly kvality.
- 2) Štandardná odchýlka reprodukovateľnosti z iných zdrojov (napr. certifikačné správy dostupné na internetovej stránke www.erm-crm.org alebo medzilaboratórne porovnanie) sa môže použiť potom, ako bolo dokázané, že výsledky laboratória sú rovnocenné s výsledkami účastníkov príslušnej štúdie.
- 3) Ako veľmi hrubý odhad sa môže použiť štandardná odchýlka meraní vykonaných. Tento odhad typicky podhodnocuje skutočnú neistotu.

ERM® - BB445

PORK FAT		
Chlorobiphenyl ¹⁾ Ball'schmitter 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

Obrázok 1: Certifikát s rozšírenou neistotou. Štandardná neistota certifikovanej hodnoty (u_{CRM}) sa získa vydelením rozšírenej neistoty koeficientom pokrytia (v tomto prípade: 2; označený červenou farbou)

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 $1/k$ factor 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.

Obrázok 2: Certifikát s intervalom spoľahlivosti. Štandardná neistota certifikovanej hodnoty (u_{CRM}) sa získa vydelením rozšírenej neistoty (v tomto prípade: 4 pre CH₃Hg) koeficientom pokrytia (v tomto prípade: 2,228; označený červenou farbou)

PRÍKLAD ERM-BB445 (PCB V BRAVČOVOM TUKU)

PCB 52: certifikovaná hodnota = (12.9 ± 0.9) µg/kg. Poznámka pod čiarou č. 2 v certifikáte uvádza, že koeficient pokrytia $k = 2$ sa použil. u_{CRM} je potom $0.9/2$ µg/kg = 0.45 µg/kg. Z laboratórnych meraní sa získal priemer (14.3 ± 1.8) µg/kg (jedna štandardná odchýlka zo 6 meraní vykonaných počas troch týždňov). Štandardná odchýlka sa vydelením druhou odmocninou počtu meraní, priemer výsledkov sa porovná s certifikovanou hodnotou. Odhad u_m je potom $1.8/\sqrt{6}$ µg/kg = 0.74 µg/kg.

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

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

Rozšírená neistota U_Δ je $2 \cdot u_\Delta = 1.7$ µg/kg. To je viac ako rozdiel Δ_m medzi certifikovanou a meranou hodnotou. Meraná stredná hodnota sa preto výrazne neodlišuje od certifikovanej hodnoty.

1 International Standards Organisation (1993) Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Geneva. ISBN 92-67-10188-9

2 Ellison SLR, Roesslein M, Williams A (eds) (2000) EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2. vydanie. EURACHEM. ISBN 0-948926-15-5. Dostupné na internetovej stránke <http://www.eurachem.com>

3 International Standards Organisation (1999) ISO/IEC 17025: General Requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO, Geneva