

Mērīšanas rezultāta salīdzināšana ar sertificēto vērtību.

2010.gada janvāris

Izskaidrota mērījuma rezultāta salīdzināšana ar sertificēta references materiāla vērtību. Metode salīdzina sertificēto un izmērīto vērtības kopā ar atbilstošajām nenoteiktībām, tas ir, sertificētās un izmērītās vērtības paplašinātās nenoteiktības. Ir doti norādījumi kā noteikt sertificētās vērtības standartnenoteiktības, kā arī izmērītās vērtības standartnenoteiktības.

IEVADS

Visbiežāk sertificētus references materiālus lieto mērīšanas procedūras validēšanā. Lai to realizētu, veic sertificētā references materiāla mērīšanu un iegūtos rezultātus salīdzina ar sertificēto vērtību. Šo salīdzināšanu bieži apraksta kvalitatīvā veidā, ka mērīšanas rezultāti „sakrīt”, „sakrīt labi” vai pat „sakrīt ļoti labi” ar sertificēto vērtību. Taču ir izstrādāta kvantitatīva pieeja, kas ļauj izdarīt konstatējumu, pamatojoties uz jebkuru novirzi. Šī pieeja ņem vērā sertificēto vērtību, mērījuma rezultātu un atbilstošās nenoteiktības. Šīs nenoteiktības pēc tam apvieno un paplašinātā nenoteiktība tiek salīdzināta ar starpību. Šīs piezīmes izskaidros nenoteiktības izvērtēšanas procedūru un rezultāta salīdzināšanu ar sertificēto vērtību.

PAMATPRINCIPI

Pēc sertificētā references materiāla (CRM) mērījumiem var aprēķināt absolūto starpību starp mērījumu vidējo vērtību un sertificēto vērtību:

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

Δ_m absolūtā starpība starp vidējo izmērīto vērtību un sertificēto vērtību;

c_m mērījumu vidējā vērtība;

c_{CRM} sertificētā vērtība

Katram mērījumam ir nenoteiktība u_m , kā tas aprakstīts ISO „Norādījumos par mērījuma nenoteiktības izteikšanu (GUM)” [1] un Eurachem/CITAC norādījumos „Analītisko mērījumu nenoteiktības aprēķināšana” [2]. Tas nozīmē, ka jebkura mērījuma rezultāts ir zināms tikai tā nenoteiktības robežās. Līdzīgi, CRM sertificētā vērtība ir zināma tikai ar noteiktu nenoteiktību u_{CRM} , kas dota sertifikātā. Nenoteiktības parasti izsaka kā standartnovirzes, bet saskaitāmas ir tikai variances (standartnovirzes kvadrāts). Starpības Δ_m nenoteiktība ir u_Δ , kas tiek aprēķināta no sertificētās vērtības

nenoteiktības un mērījuma rezultāta nenoteiktības saskaņā ar:

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

u_Δ rezultāta un sertificētās vērtības apvienotā nenoteiktība (vienāda ar Δ_m nenoteiktību)

u_m izmērītā rezultāta nenoteiktība

u_{CRM} sertificētās vērtības nenoteiktība

Paplašināto nenoteiktību u_Δ , kas atbilst ticamības intervālam apmēram 95 %, iegūst, pareizinot apvienoto nenoteiktību u_Δ ar pārklāšanās koeficientu (k), kas parasti ir 2.

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

U_Δ rezultāta un sertificētās vērtības starpības paplašinātā nenoteiktība.

Lai izvērtētu metodes izpildījumu (veiktspēju), starpību Δ_m salīdzina ar U_Δ . Ja $\Delta_m \leq U_\Delta$, tad starp mērījuma rezultātu un sertificēto vērtību nav būtiskas atšķirības.

ATSEVIŠĶU NENOTEIKTĪBU NOTEIKŠANA

Sertificētās vērtības nenoteiktība

Katrai sertificētai vērtībai paplašinātā nenoteiktība U_{CRM} ir dota sertifikātā. Katrā ERM® sertifikātā parādē ir dots arī skaidrojums par nenoteiktības izcelšanos (avotu) (skatīt 1. un 2. attēlu). Lielākajā daļā gadījumu pārklāšanās koeficients ir skaidri noteikts (piemēru tam var redzēt 1. attēlā). Sertificētās vērtības standartnenoteiktību u_{CRM} iegūst, dalot noteikto paplašināto nenoteiktību ar pārklāšanās koeficientu.

Dažos gadījumos nenoteiktība ir laboratoriju vidējās vērtības kopējā vidējā (piemērs redzams 2. attēlā) 95% ticamības intervālā. Tādā gadījumā t-koeficients 95% ticamības intervālam ar $n-1$ brīvības pakāpēm (n – laboratoriju skaits) ir jānosaka no statistiskās tabulām (ir atrodams statistikas tabulās).

[Alternatīvi koeficientu var iegūt MS Excel programmatūrā izmantojot funkciju $tinv(0,05, n - 1)$. Sertificētās vērtības standartnenoteiktību u_{SRM} iegūst, dalot noteikto paplašināto nenoteiktību ar t-koeficientu.

ERM® - BB445

Izmērītās vērtības nenoteiktība

Saskaņā ar standartu ISO/IEC 17025 mērījuma nenoteiktībai jābūt zināmai katram mērījumam. Ja nav pilna nenoteiktības budžeta, ir vairāki tuvinājumi (sarindoti lietošanas samazināšanās rindā), lai novērtētu mērījuma nenoteiktību:

- 1) laboratorijas reproducējamības standartnovirzi (ar starpposma precizitāti), kas noteikta, piemēram, no kvalitātes kontrolkartēm, var izmantot u_{Δ} novērtējumam (aptuvenam);
- 2) reproducējamības standartnovirzi no citiem avotiem (piemēram, sertifikācijas ziņojumi, kas pieejami www.erm-crm.org vai no laboratoriju (rezultātu) salīdzināšanas programmām) var izmantot pēc tam, kad ir pierādīts, ka laboratorijas izpildījums ir ekvivalents apskatāmā jautājuma dalībnieku izpildījumam (veiktspējām);
- 3) Mērījumu standartnovirzes ilgstošā laika periodā var izmantot kā ļoti aptuvenu novērtējumu. Šis novērtējums parasti reālo nenoteiktību novērtē nepietiekami.

PORK FAT		
Chlorobiphenyl ¹⁾ Ballschmiter 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

1. attēls. Sertifikāts ar paplašināto nenoteiktību. Sertificētās vērtības standartnenoteiktību (u_{CRM}) iegūst, dalot paplašināto ar pārklāšanās koeficientu (šajā gadījumā 2; apzīmēts ar sarkanu).

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 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 CH₃Hg.

2. attēls. Sertifikāts ar ticamības intervālu. Sertificētās vērtības standartnenoteiktību (u_{CRM}) iegūst dalot paplašināto nenoteiktību (CH₃Hg gadījumā 4) ar pārklāšanās koeficientu (šajā gadījumā 2.228; apzīmēts ar sarkanu).

PIEMĒRS ERM-BB445 (Polihlorbifenili (PCBs) cūku taukos)

Savienojuma PCB 52 sertificētā vērtība ir vienāda ar $(12.9 \pm 0.9) \mu\text{g/kg}$. Sertifikāta 2. parindē noteikts, ka lietots pārklāšanās koeficients $k = 2$. Tādējādi u_{SRM} ir $0.9/2 \mu\text{g/kg} = 0.45 \mu\text{g/kg}$.

Laboratorijas mērījumu vidējā vērtība ir $(14.3 \pm 1.8) \mu\text{g/kg}$ (viena standartnovirze 6 mērījumiem trīs nedēļu laikā). Standartnovirzi dala ar kvadrātsakni no mērījumu skaita, tā kā iegūto rezultātu vidējā vērtība tiek salīdzināta ar sertificēto vērtību. Tādējādi u_{SRM} ir novērtēta kā $1.8/\sqrt{6} \mu\text{g/kg} = 0.74 \mu\text{g/kg}$.

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

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

Paplašinātā nenoteiktība ir $U_{\Delta} = 2 u_{\Delta} = 1.7 \mu\text{g/kg}$. Šī vērtība ir lielāka par sertificētās un izmērītās vērtības starpību. Tādējādi izmērītās vidējās vērtības atšķirība no sertificētās vērtības ir nebūtiska.

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, 2nd edn. EURACHEM. ISBN 0-948926-15-5. Pieejams <http://www.eurachem.com>
3. International Standards Organisation (1999) ISO/IEC 17025: General Requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO, Geneva