

Použití opakovaných měření ke zlepšení standardní nejistoty

Úvod

Standardní nejistotu pocházející z náhodných vlivů často získáváme z opakovaných pokusů a kvantifikujeme ji jako směrodatnou odchylku s ze změřených hodnot veličiny. Pokud je požadována standardní nejistota pocházející z náhodných efektů na jedno měření, pak je jí přímo zjištěná směrodatná odchylka s . Ale pro výsledek, který je průměrem n měření standardní nejistota $u_{\bar{x}}$ bude klesat s počtem rostoucím měření n :

$$u_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Příklad 1 ukazuje použití rovnice (1) pro odhad nejistoty střední hodnoty, ne však pro případ, kdy uvažujeme nejistotu jednotlivého pozorování.

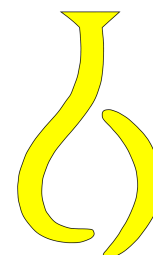
Příklad 1

Kalibrujeme pipetu pomocí 12 měření, ze kterých vypočteme aritmetický průměr a směrodatnou odchylku. Rovnici (1) použijeme k odhadu standardní nejistoty průměru. Pokud pipetu použijeme k odměření jednoho alikvotu, rovnici (1) neaplikujeme a standardní nejistota příslušející náhodným změnám jednoho měření je rovna směrodatné odchylce s .

Aby byla rovnice (1) platná, musí být všechna měření nezávislá a být získána ze stabilního vzorku za **stejných** podmínek měření. Takovými podmínkami pro všechna měření mohou být např.: 1) podmínky opakovatelnosti, 2) podmínky mezilaborní preciznosti (vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti) nebo 3) podmínky reprodukovatelnosti.

Velmi důležité je být si vědom, že standardní nejistota z rovnice (1) poskytuje pouze odhadnutou nejistotu příslušející náhodným změnám za podmínek měření, při nichž byla pozorování provedena a je platná pouze pro nezávislá pozorování.

Vzhledem k tomu, že neexistuje žádné jednoduché obecné pravidlo, může být obtížné rozhodnout, zda jsou pozorování dostatečně nezávislá, abychom použili rovnici (1). Následující odstavce proto poskytují příklady různých okolností s cílem pomoci identifikovat bezpečné použití rovnice (1).



Eurachem

A FOCUS FOR
ANALYTICAL CHEMISTRY
IN EUROPE

Příklad, kdy se rovnice (1) použije

Měření nehomogenních vzorků

Pokud je nehomogenita zkušebních vzorků hlavní složkou nejistoty, může analytik k měření odebrat více zkoušených vzorků z každého zkušební vzorku, aby tak snížil standardní nejistotu. Jsou-li všechna tato měření provedena za podmínek opakovatelnosti, tj. stejných podmínek měření během celého postupu včetně opakovaného náhodného vzorkování ze zkušební vzorku, měla by se k odhadu nejistoty pocházející ze změn za podmínek opakovatelnosti použít standardní nejistota průměru daná rovnicí (1).

Příklad, kdy se rovnice (1) nepoužije

Následující odstavce poskytují dva příklady, kde ani standardní nejistotu ani standardní nejistotu průměru nemůžeme použít přímo bez další analýzy dat.

Měření prováděná ve skupinách

Jedním příkladem jsou data z vnitřního řízení kvality z postupu měření, který zahrnuje kalibraci před analýzou prováděnou každý den. Chceme vypočítat standardní nejistotu průměru a použít ji k určení centrální přímky v regulačním (QC) diagramu. Data se skládají z duplikátních QC měření prováděných na stabilním zkušebním vzorku každý den delší období (řekněme p dnů), což poskytne celkem $2p$ pozorování, tedy p skupin se dvěma měřeními. Protože každý pár duplikátních měření má společnou chybu jednotlivé kalibrace, duplikáty v datovém souboru nejsou zcela nezávislé a rovnici (1) nemůžeme použít přímo pro všechna $2p$ pozorování. Nejistotu průměru můžeme nejsnadněji vypočítat tak, že vezmeme směrodatnou odchylku p průměrů za každý den a tuto směrodatnou odchylku podělíme \sqrt{p} . V podobných případech je užitečné také použít analýzu rozptylu. Obdobné principy se užívají u jiných druhů seskupování, včetně seskupování podle operátora, přístroje, atd.

Měření, když zkušební položka nebo měřicí systém není stabilní v čase

Dalším běžným příkladem jsou časově závislá data. Časová závislost může být způsobena driftem přístroje nebo změnou koncentrace v čase. V těchto případech je chyba daného pozorování částečně náhodná a částečně je způsobena ‚přenosem‘ z předcházejícího pozorování. Opět nejsou chyby ovlivňující každé pozorování nezávislé, protože část chyby je společná za sebou jdoucím pozorováním. Nemůžeme použít rovnici (1) a pro zpracování takovýchto dat je nezbytné použít složitější statistické techniky zohledňující korelaci.

Další pokyny týkající se zpracování korelovaných dat při vyhodnocování nejistoty měření je možné nalézt v Technické zprávě EUROLAB 1/2006: Pokyn pro vyhodnocení nejistoty měření výsledků kvantitativních zkoušek, příloha A.5. <https://www.4e.cz/dokumenty.htm>.