

## Porównanie wyniku pomiaru z wartością certyfikowaną

Styczeń 2010 r.

Wyjaśniono zasady metody porównania wyniku pomiaru dokonanego na certyfikowanym materiale odniesienia z wartością certyfikowaną. Metoda polega na porównaniu różnicy między wartościami certyfikowanymi a wartościami zmierzonymi z ich niepewnościami, tj. sumaryczną niepewnością wartości certyfikowanej i zmierzonej. Podano wskazówki dotyczące sposobu określania niepewności standardowych dla wartości certyfikowanych oraz dla wyników pomiarów.

**Autor:** Thomas Linsinger

Komisja Europejska - Wspólne Centrum Badawcze  
Instytut Materiałów Odniesienia i Pomiarów (IRMM)  
Retieseweg 111, 2440 Geel, Belgia

Email: thomas.linsinger@ec.europa.eu

www.erm-crm.org

### WPROWADZENIE

Jednym z najczęstszych zastosowań certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM) jest walidacja procedur pomiarowych. W tym celu przeprowadza się pomiary z użyciem certyfikowanych materiałów odniesienia, a wyniki porównuje z wartościami certyfikowanymi. Takie porównanie często opisuje się używając określeń jakościowych, np. stwierdzając, że wyniki pomiarów „są zgodne”, „bardzo zgodne” czy nawet „całkowicie zgodne” z wartościami certyfikowanymi. Istnieje jednak uporządkowane podejście ilościowe umożliwiające określenie stwierdzonego obciążenia. Podejście to uwzględnia wartość certyfikowaną, wynik pomiaru i ich odpowiednie niepewności. Niepewności te są sumowane, po czym niepewność rozszerzoną porównuje się ze stwierdzoną różnicą. W niniejszym opracowaniu wyjaśniono procedury szacowania niepewności i porównywania wyników z wartością certyfikowaną.

są addytywne. Niepewność  $\Delta_m$  wynosi,  $u$ , które jest wyliczane z niepewności wartości certyfikowanej i niepewności wyniku pomiaru według wzoru:

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

$u_{\Delta}$ ..... połączona niepewność wyniku i wartości certyfikowanej (= niepewność  $\Delta_m$ )

$u_m$ ..... niepewność wyniku pomiaru

$u_{CRM}$ ..... niepewność wartości certyfikowanej

Niepewność rozszerzoną  $U_{\Delta}$ , odpowiadającą przedziałowi ufności ok. 95 %, uzyskuje się mnożąc  $u_{\Delta}$  przez współczynnik rozszerzenia ( $k$ ), wynoszący zazwyczaj 2.

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

$U_{\Delta}$ ..... niepewność rozszerzona różnicy między wynikiem a wartością certyfikowaną

### PODSTAWOWE ZASADY

Po wykonaniu pomiaru z użyciem certyfikowanego materiału odniesienia można wyliczyć bezwzględną różnicę między średnią wartością zmierzoną a wartością certyfikowaną według wzoru:

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

$\Delta_m$ ..... bezwzględna różnica między średnią wartością zmierzoną a wartością certyfikowaną

$c_m$ ..... średnia wartość zmierzona

$c_{CRM}$ ..... wartość certyfikowana

Każdy pomiar charakteryzuje się niepewnością  $u_m$ , zgodnie z opisem zawartym we „Wskazówkach ISO dotyczących wyrażania niepewności w pomiarach (GUM)” [1] oraz w Przewodniku Eurachem/CITAC pt. „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement” [2]. Oznacza to, że każdy wynik pomiaru należy rozpatrywać w granicach tej niepewności. Podobnie certyfikowana wartość CRM musi być rozpatrywana wyłącznie z uwzględnieniem niepewności  $u_{CRM}$  podanej w certyfikacie. Niepewności są zazwyczaj wyrażone jako odchylenie standardowe, ale tylko wariacje (odchylenia standardowe podniesione do kwadratu)

**Aby ocenić skuteczność metody porównuje się  $\Delta_m$  z  $U_{\Delta}$ : Jeśli  $\Delta_m \leq U_{\Delta}$ , wtedy nie ma znaczącej różnicy między wynikiem pomiaru i wartością certyfikowaną.**

### OKREŚLANIE POSZCZEGÓLNYCH NIEPEWNOŚCI

#### Niepewność wartości certyfikowanej

W certyfikacie podawane są niepewności rozszerzone  $U_{CRM}$  każdej wartości certyfikowanej. Każdy certyfikat ERM<sup>®</sup> zawiera również przypis z wyjaśnieniem sposobu wyznaczenia niepewności (zob. rys. 1 i 2). W większości przypadków wyraźnie podany jest współczynnik rozszerzenia (przykład na rys. 1). Standardową niepewność  $u_{CRM}$  wartości certyfikowanej uzyskuje się dzieląc podaną niepewność rozszerzoną przez współczynnik rozszerzenia.

W niektórych przypadkach niepewność to 95 % przedziału ufności średniej wyliczonej ze średnich wartości uzyskanych w laboratorium (przykład na rys. 2). W tym przypadku współczynnik  $t$  dla 95 % przedziału ufności z  $n-1$  stopni swobody (gdzie  $n$  to liczba laboratoriów) musi być określony na podstawie tabel statystycznych. [Współczynnik ten można również uzyskać w programie MS Excel<sup>®</sup>

przy użyciu funkcji  $tinv(0.05, n-1)$ . Następnie standardową niepewność certyfikowanej wartości  $u_{CRM}$  uzyskuje się dzieląc podaną niepewność rozszerzoną przez współczynnik  $t$ .

### Niepewność wartości zmierzonej

Zgodnie z normą ISO/IEC 17025 [3] dla każdego pomiaru muszą być znane niepewności pomiaru. W przypadku braku możliwości dokładnego określenia wszystkich składników wchodzących w skład niepewności dostępnych jest kilka sposobów (wymienionych w kolejności od najbardziej do najmniej użytecznych) przybliżonego oszacowania niepewności pomiaru:

- 1) Odchylenie standardowe powtarzalności wewnątrzlaboratoryjnej (precyzja pośrednia) określane np. na podstawie wykresów kontroli jakości, którego można użyć jako (przybliżonej) szacunkowej wartości  $u_m$ .
- 2) Odchylenie standardowe powtarzalności uzyskane z innych źródeł (np. raportów certyfikacyjnych dostępnych pod adresem [www.erm-crm.org](http://www.erm-crm.org) lub porównań międzylaboratoryjnych), którego można użyć po wykazaniu, że skuteczność laboratorium jest równoważna ze skutecznością uczestników danego badania.
- 3) Odchylenie standardowe pomiarów można użyć jako bardzo przybliżonej wartości szacunkowej. Wartość ta jest zazwyczaj zaniżona w stosunku do faktycznej niepewności.

### ERM® - BB445

PORK FAT		
Chlorobiphenyl <sup>1)</sup> Ballschmider 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 (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

Rys. 1: Certyfikat z niepewnością rozszerzoną. Niepewność standardową wartości certyfikowanej ( $u_{CRM}$ ) uzyskuje się dzieląc niepewność rozszerzoną przez współczynnik rozszerzenia (w tym przypadku: 2; zaznaczone na czerwono)

### 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*	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 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 CH<sub>3</sub>Hg.

Rys. 2: Certyfikat z przedziałem ufności. Niepewność standardową wartości certyfikowanej ( $u_{CRM}$ ) uzyskuje się dzieląc niepewność rozszerzoną (w tym przypadku: 4 dla CH<sub>3</sub>Hg) przez współczynnik rozszerzenia (w tym przypadku: 2,228; zaznaczone na czerwono)

### PRZYKŁAD ERM-BB445 (PCB W TŁUSZCZU WIEPRZOWYM)

PCB 52: wartość certyfikowana =  $(12.9 \pm 0.9)$  µg/kg. W przypisie 2 na certyfikacie stwierdza się, że zastosowano współczynnik rozszerzenia  $k = 2$ .  $u_{CRM}$  wynosi, zatem  $0.9/2$  µg/kg =  $0.45$  µg/kg.

Pomiary laboratoryjne dały średni wynik  $(14.3 \pm 1.8)$  µg/kg (pojedyncze odchylenie standardowe z sześciu pomiarów rozłożonych w okresie 3 tygodni). Odchylenie standardowe dzieli się przez pierwiastek kwadratowy z liczby pomiarów, a średnią z wyników porównuje się z wartością certyfikowaną.  $u_m$  szacuje się zatem na  $1.8/\sqrt{6}$  µg/kg =  $0.74$  µg/kg.

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

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

Niepewność rozszerzona  $U_\Delta$  wynosi  $2 \cdot u_\Delta = 1.7$  µg/kg. Wartość ta jest większa niż różnica  $\Delta_m$  między wartością certyfikowaną a wartością pomiaru. Wobec tego średnia wartość zmierzona nie różni się znacznie od wartości certyfikowanej.

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 (red.) (2000) „EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement”, wydanie drugie. EURACHEM. ISBN 0-948926-15-5. Dostępne przez <http://www.eurachem.com/pdf> mak

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