

Erinevad lähenemisviisid mõõtemääramatuse hindamiseks

EuroLab Technical Report No 1/2007 Measurement Uncertainty Revisited.
Allalaetav: <http://www.eurolab.org/>

9.12.2014

1

Määramatuse hindamise põhiküsimus tavalaboris:

On enam vähem teada määramatuse allikad

On olemas mitmesugused andmed (kontrollkaardid, võrdlusmõõtmised, korduskatsed, ...)

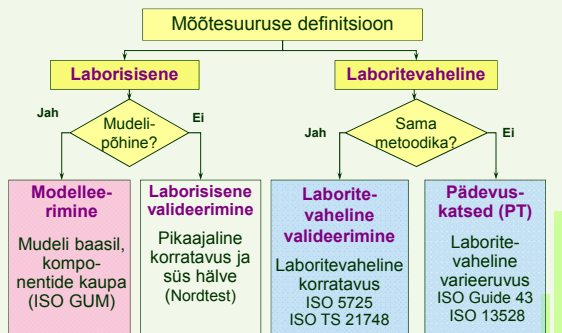
Kuidas kasutada neid andmeid, selleks, et võtta arvesse neid määramatuse allikaid?

Erinevad lähenemised pakuvad sellele küsimusele erinevaid lahendusi

9.12.2014

2

Määramatuse hindamise lähenemised



EuroLab Technical Report No 1/2007 Saadaval: <http://www.eurolab.org/>

Erinevate lähenemistega saadud määramatused

- Modelleerimine
 - On võimalik saada **konkreete mõõtetulemuse** määramatus
- Labori valideerimisandmete põhine
 - Tüüpiline määramatus, mis saadakse **laboris kasutusel oleva meetoodikaga**
- Laboritevaheline valideerimine
 - Määramatus, mis väljendab sama meetoodikaga saadavat **keskmist määramatust erinevates laborites**

Need määramatuse hinnangud baseeruvad erinevatel andmetel ja eeldustel ja on seega sageli erineva suurusega

9.12.2014

Nordtest'i meetod määramatuse hindamiseks

Nordtest Technical Report 537, 3rd ed (2011)
<http://www.nordtest.info/>

Põhimõte

Määramatust põhjustavad efektid

Juhuslikud

Süsteemaatilised

- Need kaks määramatuse allikate gruppi hinnatakse eraldi ja kombineeritakse:

$$u_c = \sqrt{u_{juh}^2 + u_{süs}^2}$$

Juhuslikest efektidest põhjustatud määramatuse komponent

Süsteemaatilistest efektidest põhjustatud määramatuse komponent

Pika aja jooksul!

9.12.2014

6

Põhimõte

- Vastavalt originaallikale:

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2}$$

Laborisisene pikaajaline korratavus
Võtab arvesse juhuslikud efektid

Metoodika ja labori võimalik süstemaatiline hälve
Võtab arvesse süstemaatilised efektid

- Need võrrandid on kasutatavad nii abs kui suhteliste väärtustega

Nordtest Technical Report 537, 3rd ed (2011)
<http://www.nordtest.info/>

9.12.2014

9

Absoluutsed ja suhtelised määramatused

- Tavaliselt:
- Madalatel kontsentratsioonidel (avastamispiiri lähedal) on määramatus analüüdi sisaldusest vähesõltuv
- Keskistel ja kõrgematel kontsentratsioonidel on määramatus analüüdi sisaldusega proportsionaalne

Kasutada tuleks seda, mis on konstantsem

9.12.2014

8

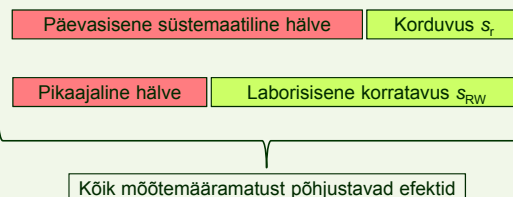
Olulisim:

- Juhuslik komponent** peab hõlmama kõiki võimalikke laborisisese pikaajalise varieeruvuse allikaid
 - Parim hinnang: **laborisisene pikaajaline korratavus, s_{RW}**
- Süstemaatiline komponent** peab adekvaatselt hindama labori tulemuste võimalikku süstemaatilist erinevust tõelise väärtuse parimast hinnangust
 - Enamasti hinnatakse sertifitseeritud referentsmaterjalide (CRM), rikastamiskatsete või võrdlusmõõtmiste tulemustest: **tõesus**

9.12.2014

9

Süstemaatilised ja juhuslikud efektid: ajaskaala mõju



Mida pikem aeg, seda rohkem efekte muudab oma „staatust“: süstemaatiline → juhuslik

Etapid

- Mõõtesuuruse määratlemine
- $u(R_w)$ määramatuse komponendi hindamine
- $u(bias)$ määramatuse komponendi hindamine
- Liitstandardmääramatuse u_c arvutamine
- Laiendmääramatuse U arvutamine

9.12.2014

11

$u(R_w)$ leidmine

- $u(R_w)$ võtab arvesse pikaajalist laborisest varieeruvust (s_{RW})
- Idealis:
 - Igapäevastele proovidele samased proovid
 - Sama labor
 - Sama metoodika
 - Erinevad päevad (hea, kui umbes 1 aasta andmed olemas)
 - Erinevad inimesed
 - Erinevad reaktiivide partiid ja lahused

Proovi ettevalmistus peab olema kaasatud!

Korduvus < Laborisisene korratavus < Liitstandardmääramatus

s_t < s_{RW} < u_c

9.12.2014

12

$u(R_w)$ leidmine

$u(R_w) = s_{Rw}$ leitakse enamasti:

- X kaardi häirepiiridest
 - Kasutades stabiilset kontrollproovi
 - $s_{Rw} = \text{häirepiir} / 2$
- Pikaajalisest kogutud standardhälbest

Ideaalis: eraldi erinevate maatriksite ja kontsentratsioonide jaoks!

Kontrollproovi analüüs peab katma kogu analüüsiprotsessi (alates proovi ettevalmistusest)

9.12.2014 13

$u(bias)$ leidmise võimalused

- $u(bias)$ võtab arvesse labori tulemuste **võimalikku** süstemaatilist hälvet tõelise väärtuse parimast hinnangust

Proovi ettevalmistus peab olema kaasatud!
- $u(bias)$ leidmise võimalused:
 - Samade proovide **korduv** analüüsimine sõltumatu referentsmeetodiga
 - Sertifitseeritud referentsmaterjalide (CRM) **korduv** analüüsimine
 - Laboritevaheliste võrdlusmõõtmiste **korduvatest** tulemustest
 - **Korduvatest** rikastamiskatsetest

Ideaalis: mitu referentsmaterjali, mitu võrdlusmõõtmist jne

9.12.2014 14

$u(bias)$ komponendid

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$$

See komponent väljendab labori keskmist süstemaatilist hälvet referentsväärtusest C_{ref}

See komponent väljendab referentsväärtuse C_{ref} keskmist määramatust

9.12.2014 15

$u(bias)$ leidmine

- Keskmistamiseks kasutatakse **ruutkeskmist**:

$$bias_i = Clab_i - Cref_i \quad RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}}$$

$$u(Cref) = \sqrt{\frac{\sum u(Cref_i)^2}{n}} \quad u(Cref_i) = \frac{s_i}{\sqrt{n_i}}$$

n – individuaalsete hälvete arv, n_i – osalevate laborite arv

- Kui n on liiga väike, siis sisaldab bias märgatavas koguses juhuslike efektide mõju

9.12.2014 16

$u(bias)$: kui on kasutatud vaid üht CRM-i

- Kui kasutatud on vaid üht CRM-i:

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + s_{bias}^2 / n + u(Cref)^2}$$

9.12.2014 17

$u(bias)$ leidmine: maatriksid ja kontsentratsioonid

- Ideaalis:
- **Eraldi erinevate maatriksite jaoks**
- **Eraldi erinevates kontsentratsioonipiirkondades**
- Sellist ideaalolukorda on harva ...

See lähenemine on üsna nõudlik andmete olemasolu suhtes

9.12.2014 18

„Teekaart“:

Võimalik bias $u(Cref_i)$ from certificates

$$u(Cref_i) = \frac{s_i}{\sqrt{n_i}} \rightarrow u(Cref) = \sqrt{\frac{\sum u(Cref_i)^2}{n}}$$

$$bias_i = Clab_i - Cref_i$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}} \rightarrow u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$$

Määramatus juhuse-
likest efektidest

$$u(R_w) = s_{RW}$$

Liitstandard-
määramatus

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2}$$

9.12.2014

19

Rakendusnäide:

Akrüülamiidi määramine toiduainetes LC-MS meetodil

- Leitud analüüdi sisaldus proovis: 998 µg/kg
- Labor on analüüsinud kahte sarnaste maatriksitega sertifitseeritud referentsmaterjali:
 - Kartulikrõpsud ja näkileib
 - Näkileiva CRM on kasutusel ka kontrollproovina

Näite failid saadaval: <https://sisu.ut.ee/measurement/uncertainty/>

9.12.2014

20

Sertifitseeritud referentsmaterjalid

- Näkileiva CRM:

$$C_{acrylamide} = (1179 \pm 68) \mu\text{g/kg} \quad (k = 2, \text{norm.})$$

- Kartulikrõpsude CRM:

$$C_{acrylamide} = (860 \pm 42) \mu\text{g/kg} \quad (k = 2, \text{norm.})$$

9.12.2014

21

Mõõtmised CRM-idega

Näkileib

Days	C (mg/l)
5.01.2008	1172
6.03.2008	1186
3.04.2008	1153
8.01.2009	1151
18.03.2009	1181
3.04.2009	1147
11.04.2009	1097
16.04.2009	1102
25.04.2009	1162
3.08.2009	1138
28.08.2009	1122
27.11.2009	1191

Mean: 1150 µg/kg
Std Dev: 31 µg/kg

Kartulikrõpsud

Days	C (mg/l)
3.04.2008	845
3.04.2008	832
3.04.2008	802
27.04.2008	829
27.04.2008	851
27.04.2008	834

Mean: 832 µg/kg
Std Dev: 17 µg/kg

9.12.2014

22

„Teekaart“:

Võimalik bias $u(Cref_i)$ from certificates

$$u(Cref_i) = \frac{s_i}{\sqrt{n_i}} \rightarrow u(Cref) = \sqrt{\frac{\sum u(Cref_i)^2}{n}}$$

$$bias_i = Clab_i - Cref_i$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}} \rightarrow u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$$

Määramatus juhuse-
likest efektidest

$$u(R_w) = s_{RW}$$

Liitstandard-
määramatus

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2}$$

9.12.2014

23

$u(R_w)$ leidmine

Seda arvutame kohapeal!

9.12.2014

24

u(bias) leidmine

Seda arvutame kohapeal!

9.12.2014

25

Tulemus:

Seda arvutame kohapeal!

9.12.2014

26

Nordtest'i meetodi eelised ja puudused

- Eelised:
 - On vaja metoodikat vähem uurida
 - Matemaatiliselt lihtsam, kasutab valideerimise ja rutiinse kvaliteedikontrolli andmeid
 - Annab harvemini allahinnatud määramatuse kui ISO meetod
- Puudused:
 - On vajalik ulatuslike andmete olemasolu
 - Määramatuse allikad jäävad välja selgitamata
 - Matemaatilised alused on mõnevõrra küsitavad
 - Annab kohati ülehinnatud määramatuse

9.12.2014

27

Läheneviisi valik: oleneb olukorrast

- Kui on
 - Kompetents ja aeg
 - Andmed erinevate määramatuse allikate mõju kohta
 - **Siis võib kasutada ISO GUM**
- Kui on
 - Kvaliteedikontrolli ja referentsmaterjalide, rikastamiskatsete (või võrdlusmõõtmiste) andmed
 - **Siis on mõttekas kasutada Nordtest'i meetodit**

9.12.2014

28