Politechnika Łódzka
Instytut Chemicznej Technologii Żywności
Specjalistyczne Laboratorium Analityki Cukrowniczej

SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI WYNIKÓW METOD BADAWCZYCH

mgr inż. Paulina Mikoś

Pomiar powinien dostarczyć miarodajnych informacji na temat badanego materiału, zarówno ilościowych jak i jakościowych.

Dzięki temu otrzymane wyniki mogą być wykorzystane do określonych celów, nie powodując dezinformacji i podejmowania błędnych decyzji. Z wynikami pomiarów i badań nierozerwalnie związana jest **niepewność**.

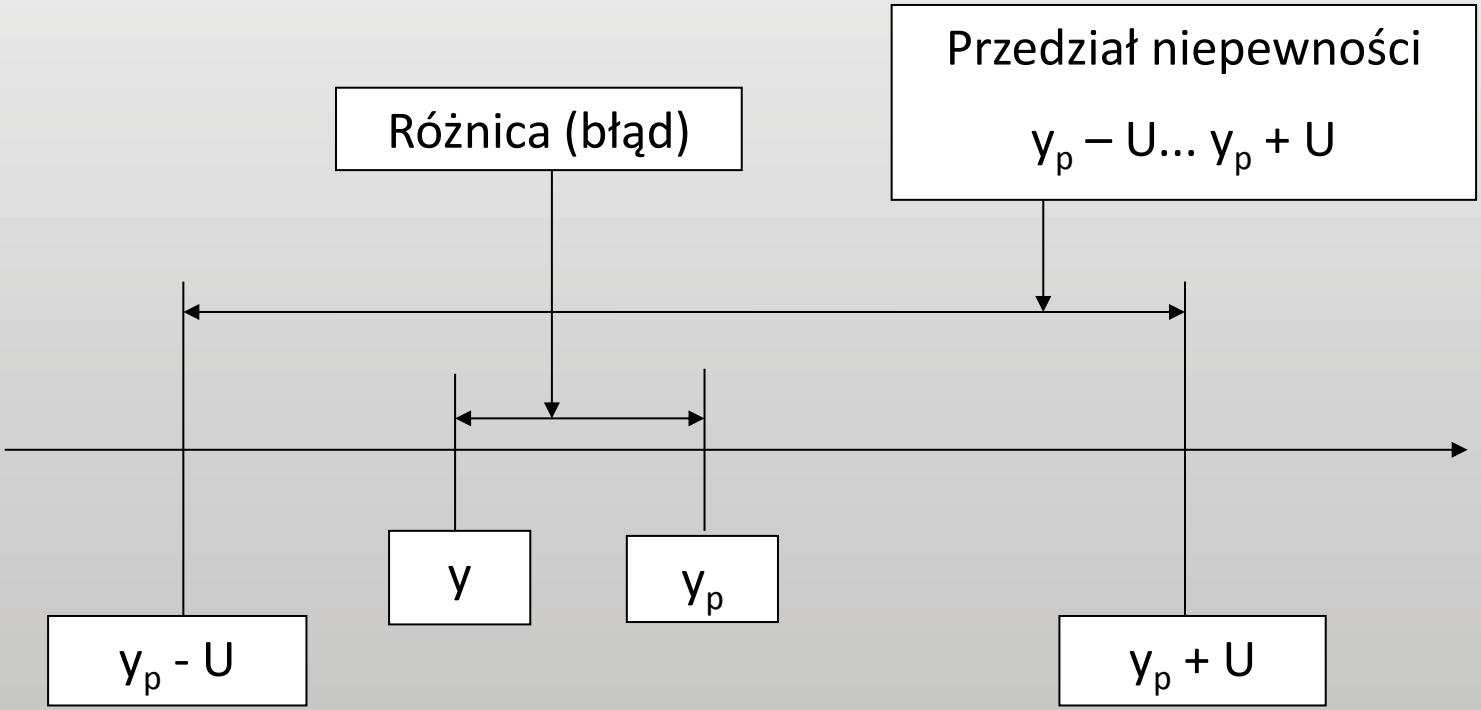
Oprócz podania wyniku pomiaru, należy podać także miarę jego wiarygodności, czyli niepewność pomiaru.

BŁĄD ≠ NIEPEWNOŚĆ

- Błąd pomiaru jest to różnica między wartością zmierzoną a oczekiwaną.

- Niepewność pomiaru jest przedziałem, w którym z określonym prawdopodobieństwem znajduje się wartość prawdziwa wielkości mierzonej.

GRAFICZNE PRZEDSTAWIENIE RÓŻNICY MIĘDZY BŁĘDEM A NIEPEWNOŚCIĄ WYNIKU POMIARU



gdzie:
U – niepewność wyniku pomiaru (analizy),
y – wartość oczekiwana (mierzona),
y_p – wartość zmierzona (wynik pomiaru).

WYKONUJĄC SERIĘ POMIARÓW W OKREŚLONYCH WARUNKACH:

- Wartość błędu dla każdego pomiaru będzie mieć wartość różną.
- Niepewność będzie mieć wartość stałą, różną od zera, nawet w przypadku gdy w którymś pomiarze wartość błędu wyniosłaby zero.

Na niepewność wyniku badania mają wpływ różne czynniki, które można podzielić na:

- Przedlaboratoryjne
- Laboratoryjne
- Polaboratoryjne

CZYNNIKI PRZEDLABORATORYJNE

- Zmieniona zawartość badanego składnika w różnych miejscach próbki;
- Sposób i technika pobierania próbek.

CZYNNIKI POLABORATORYJNE

- Niewłaściwe zaokrąglanie wyników;
- Błędne przenoszenie danych z zapisów laboratoryjnych do sprawozdań.

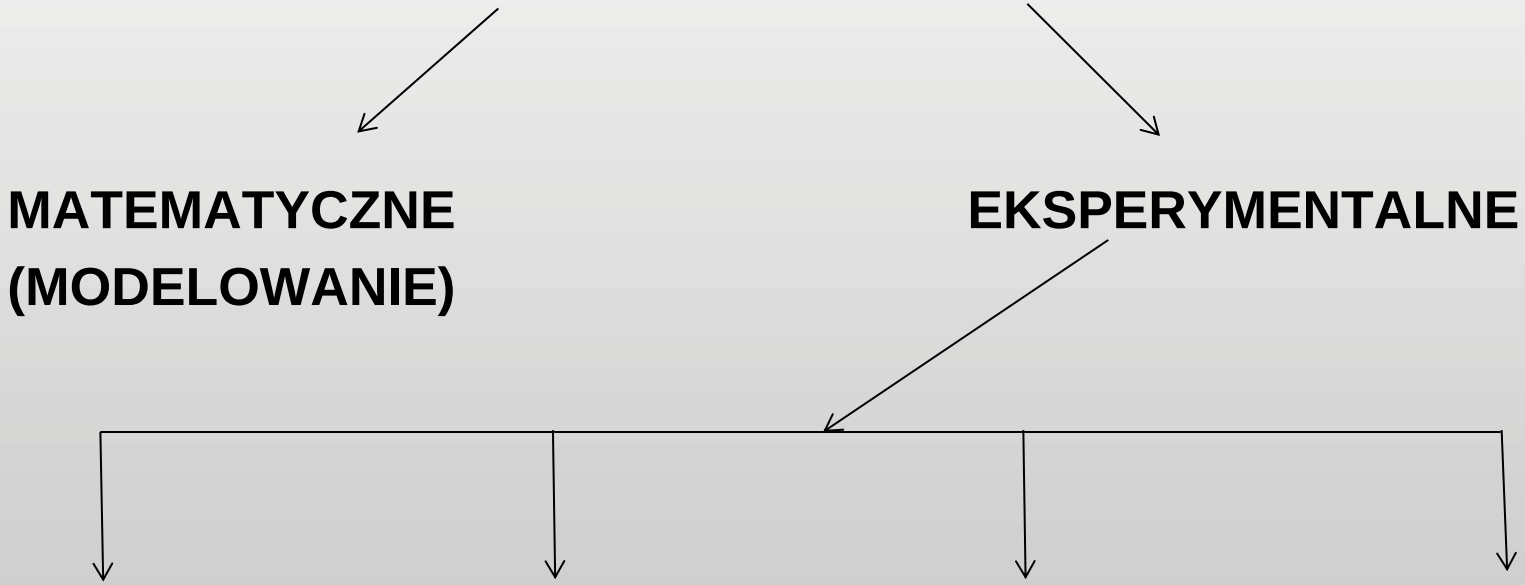
CZYNNIKI LABORATORYJNE

- Niepoprawnie zdefiniowana wielkość oznaczana;
- Brak spełnienia wymogu reprezentatywności dla pobranej próbki;
- Nieprawidłowo zastosowana metoda pomiarowa;
- Błędy systematyczne w odczytach sygnałów analogowych;
- Nieznajomość wpływu wszystkich warunków zewnętrznych na wynik pomiaru analitycznego;
- Niepewność związana z kalibracją stosowanego przyrządu pomiarowego;

CZYNNIKI LABORATORYJNE

- Rozdzielczość stosowanego przyrządu pomiarowego;
- Niepewności związane ze stosowanymi materiałami odniesienia lub/i wzorcami;
- Niepewności parametrów, które są stosowane do końcowych obliczeń, np. stałe fizykochemiczne;
- Zmienność warunków środowiskowych w trakcie pomiarów;
- Stosowanie upraszczających przybliżeń i założeń w metodach i procedurach pomiarowych;
- Zmiana analityka prowadzącego pomiary.

WYZNACZANIE NIEPEWNOŚCI W PRAKTYCE



WYZANCZANIE NIEPEWNOŚCI – MODELOWANIE WEDŁUG PRZEWODNIKA ISO GUM

- Niepewność pomiaru jest sumą niepewności pojedynczych etapów procedury analitycznej. Z tego względu dla poszczególnych etapów jednostkowych postępowania analitycznego należy określić źródła oraz typy niepewności.
- Wyznaczanie niepewności zmusza do przeprowadzenia szczegółowej analizy procedury pomiarowej, jaka stosowana jest w laboratorium oraz pozwala krytycznie ocenić wszystkie czynniki, które mają wpływ na jakość wyników. Dzięki temu można określić czynniki krytyczne, czyli takie które w sposób najistotniejszy wpływają na wynik końcowy pomiaru oraz podejmować działania modyfikujące stosowaną procedurę pomiarową.
- Pewne składowe niepewności można wyznaczyć na podstawie rozkładu statystycznego i można scharakteryzować za pomocą odchylenia standardowego, natomiast pozostałe szacuje się na podstawie określonych rozkładów prawdopodobieństwa. Najczęściej stosowane rozkłady to normalny (gaussowski), trójkątny oraz prostokątny.

NAJWAŻNIEJSZE ELEMENTY WYZNACZANE PODCZAS PROCEDURY SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI

- Niepewność standardowa wielkości wejściowej – **u (x)**
- Złożona niepewność standardowa wyniku pomiaru – **u_c (y)**
- Niepewność rozszerzona wyniku pomiaru – **U**

NIEPEWNOŚĆ STANDARDOWA –u (x)

- Wyróżniamy dwa typy szacowania niepewności standardowej:

  - **typ A** – szacowanie niepewności za pomocą statystycznej analizy wyników serii badań tego samego obiektu. Stosuje się ją wtedy, gdy istnieje możliwość przeprowadzenia wielu powtórzeń pomiaru tej samej wielkości w identycznych warunkach pomiarowych. Niepewność standardowa jest równa odchyleniu standardowemu średniej arytmetycznej, czyli:

$$u(x) = s(x)$$

gdzie:

u (x) – niepewność standardowa wielkości wejściowej (wartości pomiarowej),

s (x) – odchylenie standardowe średniej arytmetycznej.

- **typ B** – szacowanie niepewności za pomocą środków innych niż metody statystyczne, poprzez obróbkę zbiorów wyników uzyskanych:

- we wcześniejszych analizach i pomiarach,
- ze specyfikacji dostarczanych przez producenta (naczynia miarowe, stosowane odczynniki, przyrządy pomiarowe),
- z danych na temat wartości referencyjnych, zaczerpniętych z piśmiennictwa,
- z danych uzyskanych ze świadectw wzorcowania.

Aby obliczyć niepewność pomiaru **y**, należy najpierw dokonać szacowania typu A i typu B niepewności wielkości wejściowych: $\mathbf{x_1, x_2,..., x_n}$,od których zależy wielkość mierzona, a następnie obliczyć standardową niepewność złożoną dla wielkości y.

$$\mathbf{y = f (x_1, x_2,..., x_n)}$$

gdzie:

y – wynik analizy (pomiaru),

$x_1, x_2,...,x_n$ – wielkości wejściowe (wartości pomiarowe).

ZŁOŻONA NIEPEWNOŚĆ STANDARDOWA WYNIKU POMIARU– $u_c(y)$

- Złożona niepewność standardowa wyniku pomiaru y, jest sumą niepewności parametrów, które wpływają na wartość wyniku analizy.
- Najczęściej niepewności typu A i typu B występują równocześnie, wówczas wartość złożonej niepewności standardowej jest obliczana ze wzoru:

$$u_c(y) = \sqrt{u_{x_1}^2 + u_{x_2}^2 + \ldots + u_{x_n}^2}$$

gdzie:

u_c (y) – złożona niepewność standardowa wyniku pomiaru,

u (x_1), u (x_2), u (x_n) – niepewności standardowe typu A lub typu B wielkości wejściowych,

y – wynik analizy (pomiaru),

x_1, x_2,...,x_n – wielkości wejściowe (wartości pomiarowe).

NIEPEWNOŚĆ ROZSZERZONA WYNIKU POMIARU– U

- Miarą niepewności rozszerzonej jest przedział ufności wokół wartości zmierzonej, w którym z określonym prawdopodobieństwem znajduje się wartość prawdziwa wielkości mierzonej.

- Niepewność rozszerzoną otrzymuje się mnożąc niepewność standardową przez współczynnik rozszerzenia k:

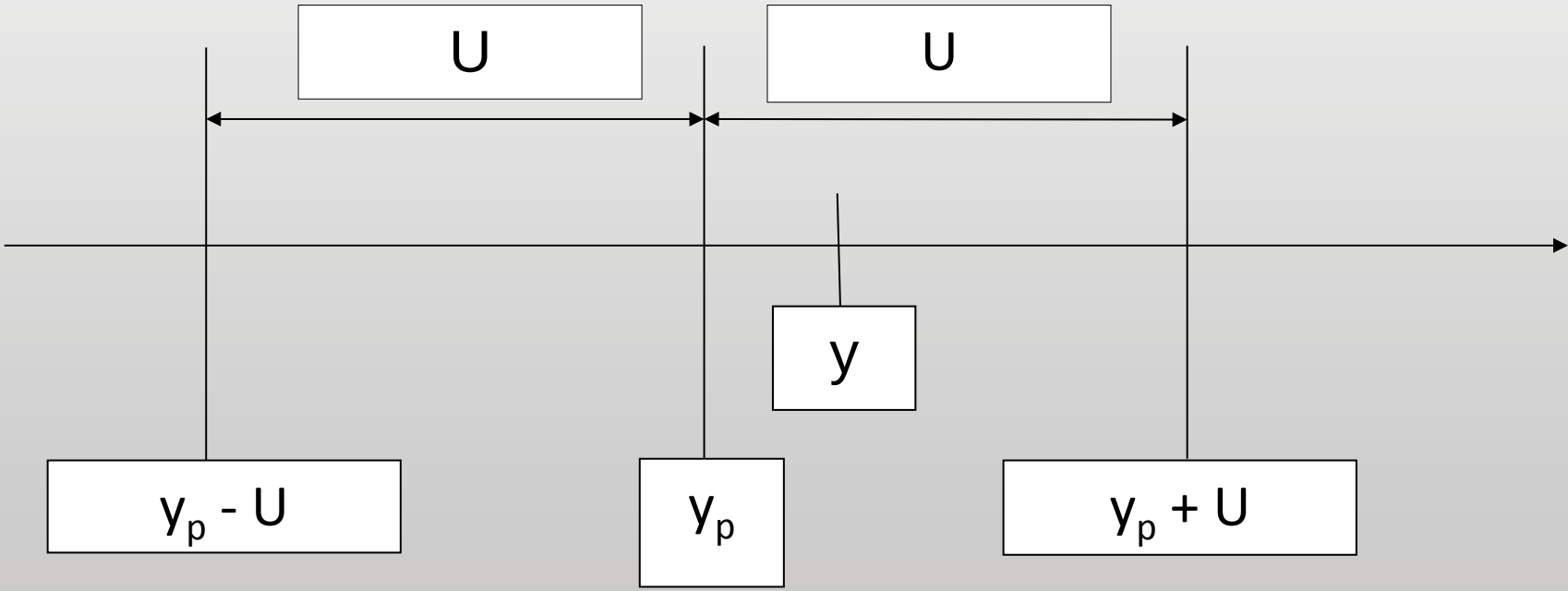
$$U = k \cdot u_c(y)$$

gdzie:

u_c (y) – złożona niepewność standardowa wyniku pomiaru,

k – współczynnik rozszerzenia (wartość liczbowa, która zależy od przyjętego poziomu prawdopodobieństwa oraz rozkładu zmiennej losowej. Wartość współczynnika rozszerzenia wybierana jest najczęściej z przedziału 2 – 3).

GRAFICZNE PRZEDSTAWIENIE NIEPEWNOŚCI ROZSZERZONEJ WYNIKU POMIARU



gdzie:
U – niepewność rozszerzona wyniku pomiaru,
y – wartość oczekiwana (mierzona),
y_p – wartość zmierzona (wynik pomiaru).

PRZYKŁAD SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU – MODELOWANIE WEDŁUG PRZEWODNIKA ISO GUM TWORZENIE BUDŻETU NIEPEWNOŚCI

- Szacowanie niepewności pomiaru przy odważaniu próbki cukru do oznaczenia zawartości popiołu konduktometrycznego za pomocą wagi elektronicznej o działce elementarnej 0,01 g.

- Po umieszczeniu próbki na wadze odczytano wskazaną wartość – 31,300 g. Podany wynik jest wartością pomniejszoną o tarę (masa pustego naczynka).

PROCEDURA SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU

1. Zapisanie równania pomiaru, które zawiera wszystkie elementy wpływające na pomiar.

$$m = m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5$$

gdzie:

m – odważona masa,

m_1 – zważona masa,

m_2 – powtarzalność wskazań wagi,

m_3 – działka elementarna wagi,

m_4 – błąd wskazań wagi,

m_5 – niepewność wyznaczenia błędu wskazań wagi.

PROCEDURA SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU

2. Zapisanie równania niepewności pomiaru:

$$u^2(m) = u^2(m_2) + u^2(m_3) + u^2(m_4) + u^2(m_5)$$

gdzie:

u (m) – niepewność odważonej masy,

u (m_2) – niepewność powtarzalności wskazań wagi,

u (m_3) – niepewność działki elementarnej wagi,

u (m_4) – niepewność związana z błędem wskazań wagi,

u (m_5) – niepewność wyznaczenia błędu wskazań wagi.

PROCEDURA SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU

3. Obliczenie niepewności poszczególnych składowych wielkości wejściowych:

3.1. Obliczenie niepewności powtarzalności wskazań wagi ($\mathbf{m_2}$)

- Na podstawie 12 pomiarów wyznaczono odchylenie standardowe średniej arytmetycznej wyniku pomiaru.
- Niepewność standardowa powtarzalności wagi u(x) jest równa odchyleniu standardowemu średniej arytmetycznej wyniku pomiaru s(x) (obliczenie na podstawie normalnego rozkładu prawdopodobieństwa).

$$u(x_i) = s(x_i)$$

$$u(m_2) = 0{,}00051g$$

WYZNACZENIE POWTARZALNOŚCI WSKAZAŃ WAGI

Nr pomiaru	Odważnik	
	Masa [g]	Δ
1	500,001	0,001
2	500,000	0,000
3	500,001	0,001
4	500,000	0,000
5	500,001	0,001
6	500,000	0,000
7	500,000	0,000
8	500,000	0,000
9	500,001	0,001
10	500,001	0,001
11	500,000	0,000
12	500,000	0,000
Wartość średnia	500,000	-
Odchylenie standardowe średniej arytmetycznej (s)	**0,00051**	-

Δ - różnica między wynikiem a wartością średnią

PROCEDURA SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU

3.2. Obliczenie niepewności działki elementarna wagi ($\mathbf{m_3}$)

- Działka elementarna zastosowanej wagi analitycznej wynosi 0,01 g. W przypadku rozdzielczości przyrządu gdzie można oszacować jedynie górną i dolną granicę wartości wielkości wejściowej, niepewność obliczmy dzieląc wartość działki elementarnej przez $2\sqrt{3}$(obliczenie na podstawie prostokątnego rozkładu prawdopodobieństwa).

$$u(m_3) = \frac{0{,}01g}{2\sqrt{3}}$$

$$u(m_3) = 0{,}0029g$$

PROCEDURA SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU

3.3. Obliczenie niepewności błędu wskazań wagi (m_4)

- Świadectwo wzorcowania użytej wagi dla punktu 110 g podaje błąd wskazania 1 mg. Niepewność obliczamy dzieląc podany błąd wskazań wagi przez $\sqrt{3}$ (obliczenie na podstawie prostokątnego rozkładu prawdopodobieństwa).

$$u(m_4) = \frac{1mg}{\sqrt{3}}$$

$$u(m_4) = 0{,}58mg$$

$$u(m_4) = 0{,}00058g$$

PROCEDURA SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU

3.4. Obliczenie niepewności wyznaczenia błędu wskazań wagi (m_5)

- Świadectwo wzorcowania użytej wagi podaje niepewność rozszerzoną pomiaru U = 8,2 mg przy współczynniku rozszerzenia k = 2. Niepewność wyznaczenia błędu wskazań wagi obliczamy dzieląc podaną niepewność rozszerzoną przez 2 (obliczenie na podstawie normalnego rozkładu prawdopodobieństwa).

$$u(m_5) = \frac{8{,}2mg}{2}$$

$$u(m_5) = 4{,}1mg$$

$$u(m_5) = 0{,}0041g$$

PROCEDURA SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU

4. Opracowanie budżetu niepewności, na podstawie którego można zaobserwować, która składowa ma największy wkład w niepewność pomiaru.

Wielkości wejściowe	Symbol wielkości	Estymata wielkości	Niepewność standardowa	Udział w złożonej niepewności
Zważona masa	m_1	31,300 g	-	-
Powtarzalność wskazań wagi	m_2	0 g	0,00051 g	0,00051 g
Działka elementarna wagi	m_3	0 g	0,0029 g	0,0029 g
Błąd wskazań wagi	m_4	0 g	0,00058 g	0,00058 g
Niepewność wyznaczenia błędu wskazań wagi	m_5	0 g	0,0041 g	**0,0041 g**

PROCEDURA SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU

5. Obliczenie złożonej niepewności standardowej wyniku pomiaru **u (m)**:

$$u^2(m) = u^2(m_2) + u^2(m_3) + u^2(m_4) + u^2(m_5)$$

$$u^2(m) = (0{,}00051)^2 + (0{,}0029)^2 + (0{,}00058)^2 + (0{,}0041)^2$$

$$u^2(m) = 0{,}0000258g$$

$$u(m) = 0{,}0051g$$

PROCEDURA SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU

6. Obliczenie wartości niepewności rozszerzonej wyniku pomiaru

$$U = k \cdot u(m)$$

gdzie:

u (m) – obliczona złożona niepewność standardowa wyniku pomiaru (0,0051 g),

k – współczynnik rozszerzenia (2) – dla przyjętego poziomu ufności równego 95%.

$$U = 2 \cdot 0{,}0051 g$$

$$U = 0{,}010 g$$

PROCEDURA SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARU

Ostateczny wynik pomiaru, czyli wskazanie wagi przy odważaniu 31,300 gram cukru wynosi:

m = (31,300 ± 0,010) g dla k = 2

czyli wartość mieści się w przedziale

od 31,290 g do 31,310 g.

EKSPERYMENTALNE METODY WYZNACZANIA NIEPEWNOŚCI

- W pomiarach chemicznych, tam gdzie procedura pomiarowa obejmuje wiele etapów, nie zawsze jest możliwe przedstawienie wyczerpującego modelu matematycznego. Wynik pomiaru zależy często od trudnych do przewidzenia parametrów.

- Z praktyki laboratoryjnej wynika, że niektóre wartości wyznaczane w czasie pomiarów odzwierciedlają wpływ kilku źródeł niepewności jednocześnie. Wykorzystanie tych parametrów może w znacznym stopniu uprościć proces wyznaczania niepewności.

SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI NA PODSTAWIE:

- danych zebranych podczas walidacji procedury pomiarowej w laboratorium,
- danych zebranych podczas kontroli jakości (karty kontrolne) w laboratorium,
- danych zebranych z porównań międzylaboratoryjnych (walidacja miedzylaboratoryjna),
- danych z badań biegłości.

SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI – WALIDACJA WEWNĄTRZLABORATORYJNA

- Zasadna dla laboratoriów rutynowych, pozwala na wykorzystanie danych zebranych w trakcie walidacji procedury pomiarowej.
- Pozwala na kompleksową ocenę niepewności dla procedury pomiarowej w warunkach zmienności w danym laboratorium.
- Zebrane dane muszą odzwierciedlać przewidywaną zmienność rodzaju próbek, zmienność zawartości analizowanego składnika w badanych obiektach oraz zmienność warunków pomiarowych w danym laboratorium.

SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI – DANE Z KART KONTROLNYCH

- W przypadku odpowiednio długiego czasu zbierania danych i/lub odpowiedniej liczby danych można założyć, że wartość odchylenia standardowego odzwierciedla odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjną (powtarzalność pośrednia), obejmującą zmienność następujących parametrów:
  - osoba wykonująca badanie (w przypadku gdy w laboratorium jest kilka osób autoryzowanych do prowadzenia danego badania),
  - warunki środowiskowe (temperatura, wilgotność),
  - szkło miarowe (o ile laboratorium nie stosuje wybranego zestawu szkła do danych pomiarów),
  - odczynniki (kolejne opakowania danego odczynnika),
  - wzorce (kolejne opakowania danego wzorca).
- Oczywiste jest przy tym, że zachowana musi być metoda pomiarowa oraz to, że pomiary muszą być prowadzone zawsze w danym laboratorium.

SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI – WALIDACJA MIĘDZYLABORATORYJNA (PORÓWNANIA MIEDZYLABORATORYJNE) I BADANIA BIEGŁOŚCI

- Porównania międzylaboratoryjne są traktowane jako proces walidacji międzylaboratoryjnej, gdyż pokazują rozrzut wyników związany ze zmiennością wynikającą z warunków pomiarowych różnych laboratoriów.
- Nie wymaga prowadzenia dodatkowych pomiarów ani szczegółowej wiedzy o procedurze pomiarowej.
- Jest oszacowaniem niepewności zmienności warunków w różnych laboratoriach.
- Odtwarzalność międzylaboratoryjna jest bardzo dobrym nośnikiem informacji do szacowania niepewności, ponieważ zmienność warunków pomiarowych między laboratoriami jest najczęściej większa niż zmienność warunków pomiarowych w danym laboratorium.

SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI – WALIDACJA MIĘDZYLABORATORYJNA (PORÓWNANIA MIEDZYLABORATORYJNE) I BADANIA BIEGŁOŚCI

- Należy zaznaczyć, że badane obiekty w porównaniach międzylaboratoryjnych muszą być zbliżone do próbek rzeczywistych badanych w danym laboratorium.

- Wykorzystywanie wyników badań biegłości podlega podobnym warunkom, jak wykorzystanie wyników z porównań międzylaboratoryjnych.

- Ograniczeniem w niektórych przypadkach jest to, że badania biegłości nie są prowadzone na tyle systematycznie, aby możliwe było zebranie reprezentatywnego zbioru danych. Często obiekt badany w badaniach biegłości nie zawsze odzwierciedla w sposób wystarczający cech próbek naturalnych rutynowo badanych w danym laboratorium.

PODSUMOWANIE

1. Wyznaczona niepewność pomiaru zwiększa wiarygodność wyników badania.
2. Wiedza o ilościowych wpływach pojedynczych wielkości na wynik badania podwyższa pewność metody badawczej. Środki korygujące mogą być wdrażane bardziej skutecznie i przez to stawać się bardziej efektywne pod względem kosztów.
3. Klienci, potrzebują informacji dotyczących niepewności związanej z wynikami, kiedy potwierdzają zgodność ze specyfikacją.
4. Dobór metody wyznaczania niepewności wyników pomiarów zależy od posiadanej wiedzy statystycznej, kompetencji oraz od ilości i rodzaju danych zebranych z wcześniejszych badań.

LITERATURA

1. Arendarski J.: *Niepewność pomiarów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2006.
2. Bulska E.: *Sztuka prowadzenia pomiarów*, Warszawa 2008.
3. Dokument EA-04/16. Wytyczne EA dotyczące wyrażania niepewności w badaniach ilościowych, 2003.
4. Ellison S.L.R., Rosslein M., Williams A.: EURACHEM, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements, 2nd Edition, 2000.
5. ISO, Guide to the Expression of Uncertainty In Measurement (GUM), Geneva 1993.
6. Praca zbiorowa pod redakcją Konieczki P. i Namieśnika J.: *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, Warszawa 2007.
7. *Zapewnienie jakości analiz chemicznych*, red. M. Dobecki, Instytut Medycyny Pracy im. Prof. J. Nofera, Łódź 2004.

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ