

# 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 jednoho měření, pak je jí přímo zjištěná směrodatná odchylka  $s$ . Ale pro výsledek, který je průměrem  $n$  měření bude standardní nejistota  $u_{\bar{x}}$  redukována na směrodatnou odchylku průměru:

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

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 zkušebního 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 zkušebního 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>.