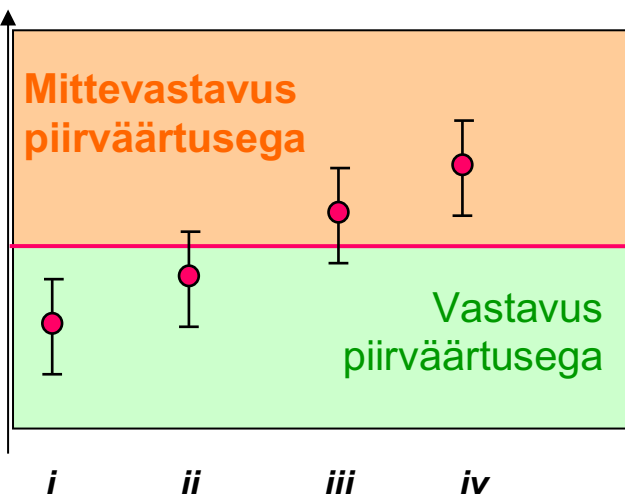


Määramatuse info kasutamine vastavushindamises

Selles infolehes tutvustame Eurachem/CITAC
juhust spetsifikatsioonile või määrusele vastavuse hindamiseks

Sissejuhatus

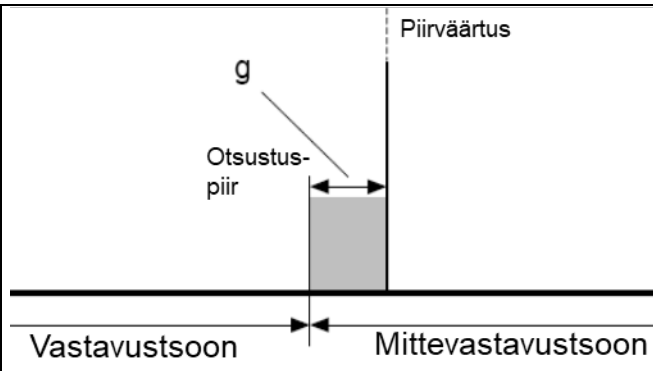
Katsetulemuste kasutamisel vastavushindamisel, näiteks kui on vaja otsustada vastatvust spetsifikatsioonile või määrustele, tuleb arvesse võtta katsetulemuste mõõtemääramatust. Vastavushindamine juhtudel *i* ja *iv* joonisel 1 on selge – mõõtmistulemus koos mõõtemääramatusega on selgelt allpool piirväärtust või selgelt ületab piirväärtust. Juhtudel *ii* ja *iii* ei ole otsus ühemõtteline, sest määramatuse vahemik kattub piirväärtusega. Eurachem/CITAC juhend [1] annab juhtude *ii* ja *iii* jaoks käitumisjuhised.



Joonis 1 Mõõtmistulemus koos laiendmääramatusega ja selle paiknemine piirväärtuse suhtes.

Vastavus- ja mittevastavustsoonide vajadus

Hindamaks tulemuste vastavust piirväärtusega juhtudel *ii* ja *iii*, on vaja otsustusreeglit, mis on seotud vale otsuse tegemise riskidega. See otsustusreegel võimaldab arvutada kaitsevahemiku g (Joonis 2), mis määratleb vastavus- ja mittevastavustsooni. Kui mõõtetulemus on vastavustsoonis, siis on nõuded täidetud ja võime tulemuste hinnata vastavaks. Kui tulemus paikneb mittevastavustsoonis hindame tulemuste mittevastavaks. Nende kahe tsooni piirjoont nimetatakse otsustuspiiriks, (Joonis 2). Kaitsevahemik valitakse selliselt, et mõõtetulemuste vastavaks/mittevastavaks hindamise tõenäosus on väiksem või võrdne määratud usaldusväärtusest α .



Joonis 2 Kaitsevahemik (g), otsustuspiir ja vastavus- ning mittevastavustsoon, mis põhinevad piirväärtusel ja otsustusreeglil, et vastavust kõrge usaldusväärsusega õigesti otsustada.

Otsuse tegemiseks vajalik informatsioon

Otsuse vastuvõtmiseks vajaminev informatsioon:

- Selgelt defineeritud mõõtesuurus
- Analüüsitulemus
- Määramatus – laiendmõõtemääramatus peab olema väljendatud koos katteteguriga k vastava usaldusnivooga, nt. $k = 2$ usaldusnivool 95%
- Vastavuskriteerium, mis defineerivad alam- ja/või ülampiiri
- Otsustusreegel

Mõõtemääramatuse ja otsustusreegli põhjal arvutatakse kaitsevahemik g . Otsustuspiir ning vastavus- ja mittevastavustsoonid arvutatakse otsustusreegli ja vastavusnõuete põhjal (joonis 2).

Kolm näidet

Näide 1 – Olukord *ii* joonisel 1, ülempiir ja otsustusreegel eesmärgiga korrektselt hinnata vastavust

Veepuhastusjaamades veest eraldatavat setet kasutatakse maaparandusel. Võimalikuks probleemiks on toksiline metall kaadmium. Kaadmiumi sisalduse lubatud ülempiir settes on 2 mg/kg.

- Mõõtesuurus – Kaadmiumi, Cd, sisaldus kliendile tarnitud settes väljendatuna Cd milligrammides 1 kg sette kohta
- Analüüsitulemus – Cd sisaldus = 1.82 mg/kg
- Määramatus – $U = 0.20$ mg/kg, $k = 2$ (95%). Standardmääramatus, $u = 0.10$ mg/kg. See mõõtemääramatus sisaldab nii proovivõtmise

Näide 1 jätkub.

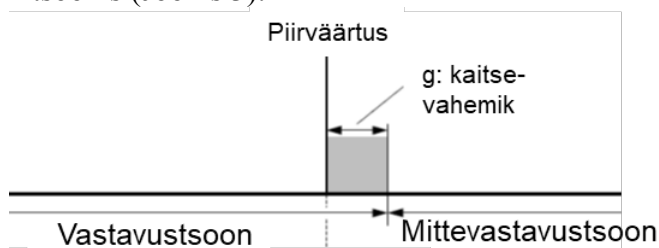
kui ka analüüsi mõõtemääramatust.

- Nõue – Lubatud ülempiir 2.0 mg/kg
- Otsustusreegel – *Otsustuspiir on sisaldus, millest alates võib umbes 95% usaldusväärsusega ($\alpha=0.05$) otsustada, et partii Cd sisaldus on väiksem kui lubatud ülempiir.*
- Kaitsevahemik arvutatakse kui $g = 1.65u = 0.165$ mg/kg - (juhtum 1 juhendis [1] k väärtusega 1.65, st ühesuunalise t -väärtusega 95% usaldusnivool). Otsustuspiir on sel juhul $2 - 0.165 = 1.84$ mg/kg. Kõik väiksemad väärtused on vastavustsoonis. Kõik väärtused, mis on suuremad või võrdsed, on mitte-vastavustsoonis (Joonis 2). Seega vastab setteproov nõuetele.

Näide 2 – olukord iii joonisel 1 – ülempiir ja otsustusreegel eesmärgiga korrektselt hinnata mittevastavust

Seaduses on oluline mitte karistada süütut inimest. Otsustuspiir on seatud selleks, et vähendada süütu inimese karistamise tõenäosust. Siin on toodud näide alkoholi (EtOH) määramisest vereproovis, mis on võetud Rootsisis lauskontrollis kinnipeetud autojuhilt.

- Mõõtesuurus – Kogu EtOH sisaldus laborisse toodud vereproovis, väljendatuna EtOH milligrammides 1 g vere kohta.
- Analüüsitulemus – EtOH sisaldus = 0.221 mg/g
- Määramatus – $U = 0.013$ mg/g, $k = 2$ (95%). Standardmääramatus, $u = 0.0065$ mg/kg [1]. See mõõtemääramatus sisaldab nii proovivõtmise kui ka analüüsi mõõtemääramatust.
- Määrus – Lubatud ülempiir 0.200 mg/g
- Otsustusreegel – *Otsustuspiir on sisaldus, mida ületades saab umbes 99.9% usaldusväärsusega ($\alpha=0.001$) väita, et lubatud ülempiiri on ületatud.*
- Kaitsevahemik arvutatakse kui $3.10u = 0.020$ mg/g – (juhtum 1 juhendis [1], k väärtus 3.10, st ühepoolse t -väärtuse jaoks 99.9% usaldusnivool). Otsustuspiir on siis $0.200 + 0.020 = 0.220$ mg/g. Kõik väärtused, mis jäävad alla selle väärtuse on vastavustsoonis (st piiri ei loeta ületatuks). Kõik suurem-võrdsed väärtused on mittevastavustsoonis (Joonis 3).

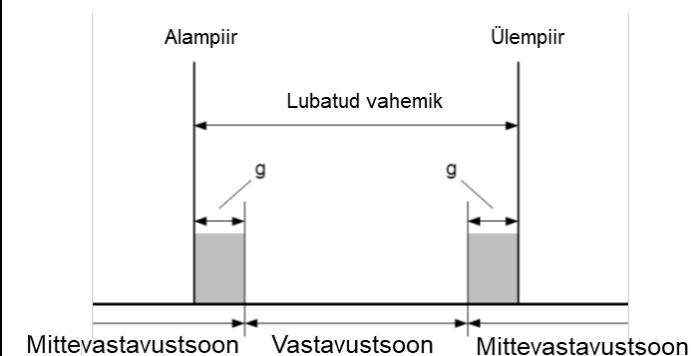


Joonis 3 - Kaitsevahemik (g), otsustuspiir ning vastavus- ja mittevastavustsoon, mis põhinevad ülempiiril ja otsustusreeglil, mille eesmärk on hinnata mittevastavust kõrge usaldusväärsusega

Näide 3 – olukord ii joonisel 1 – alam- ja ülempiir ning otsustusreegel eesmärgiga korrektselt hinnata vastavust

Terase tootmisel peab niklisisaldus kindlat tüüpi terases olema vahemikus 16.0 kuni 18.0% (massiprotsent).

- Mõõtesuurus – Nikli, Ni, sisaldus kliendile tarnitud terase partiiis
- Analüüsitulemus – Nikli sisaldus = 16.1%
- Määramatus – $U = 0.2\%$ massi% Ni, $k = 2$ (95%). Standardmääramatus, $u = 0.1\%$. See mõõtemääramatus sisaldab nii proovivõtmise kui ka analüüsi mõõtemääramatust.
- Nõue – Lubatud alampiir 16.0%. Lubatud ülempiir 18.0%.
- Otsustusreegel – *Otsustusreegel annab sisaldused, mille korral saab umbes 95% usaldusväärsusega ($\alpha=0.05$) otsustada, et partiis on niklisisaldus suurem kui alampiir ja väiksem kui ülempiir.*
- Iga kaitsevahemik arvutatakse kui $1.65u = 0.17\%$ (juhtum 1b juhendis [1] k väärtusega 1.65 ühepoolse t -väärtuse jaoks 95% usaldusnivool). Otsustuspiirid on sel juhul 16.17% ja 17.83%. Kõik tulemused nende piiride vahel on vastavustsoonis (Joonis 4).



Joonis 4 - Kaitsevahemikud (g), otsustuspiirid ning vastavus- ja kaks mittevastavustsooni, mis on hinnatud nõuetes lubatud alam- ja ülempiiriga ning otsustusreeglil, mille eesmärk on suure usaldusväärsusega korrektselt hinnata vastavust.

¹ Eurachem/CITAC juhend *Use of uncertainty in compliance assessment*, 2007 www.eurachem.org.