

Опрацювання систематичної похибки

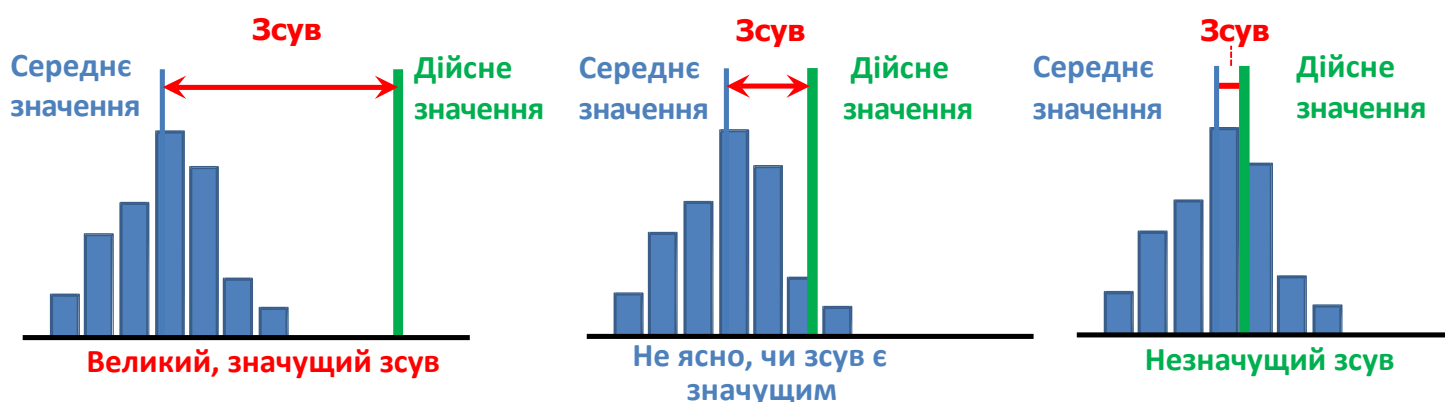
Цей інформаційний листок присвячений тому, чи варто вводити поправку на виявлену значущу систематичну похибку (оцінку якої називають "зсув") і як це може вплинути на непевність виміру. Способи введення поправки та врахування нескоригованого зсуву в бюджеті непевності ми тут не розглядаємо.

Вирішуючи, що робити з виявленим значущим зсувом, треба зважати на такі суттєві моменти:

1. чи розуміємо ми, що є причиною зсуву, та
2. чи можна достовірно встановити значення зсуву.

Далі потрібно з'ясувати:

3. чи узгоджені між собою значення зсуву для всіх випробовуваних зразків у межах сфери застосування методики та
4. якою має бути поправка – адитивною чи мультиплікативною, відповідно до того, чи значення зсуву є постійне або залежить від рівня концентрації.



Чи потрібно вводити поправку та чи потрібно збільшувати непевність виміру?

Настанова ISO щодо вираження непевності вимірів, GUM [1], передбачає, що "у результат вимірення було введено поправки на вплив усіх **виявлених значущих** систематичних чинників" (GUM 3.2.4). Із цього випливає, що, розроблюючи методику вимірювання, треба дослідити всі відомі джерела зсуву та, якщо це можливо, усунути їх або якомога зменшити їхній вплив. Якщо цього досягти не можна, то, коли це доцільно, треба ввести поправку та переглянути непевність вимірів.

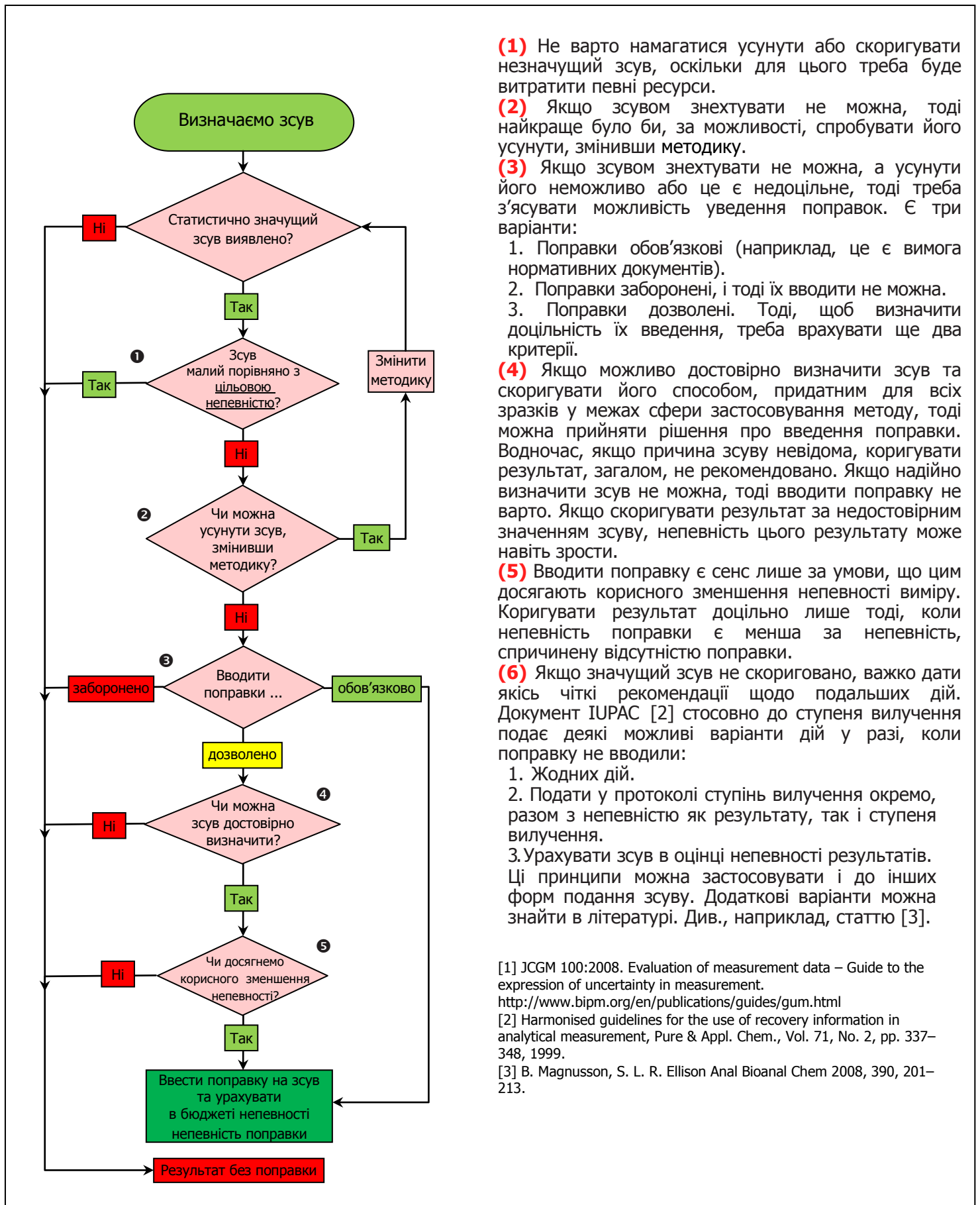
Припустімо, що ми маємо методику – стандартну або цілком розроблену в лабораторії, де чітко описано вимірювану величину, а всі відомі зсуви мінімізовано під час розроблювання методики (наприклад, вплив завад зведено до мінімуму або до методики включено поправки). Наступний крок, що є частиною валідації, – достовірно визначити, чи є які-небудь додаткові зсуви в межах діапазону концентрації та для різних матриць, зазначених у сфері застосування методу. На наступній сторінці подано схему послідовності дій щодо будь-якого додаткового значущого зсуву.

Відзначимо, що виявлений у лабораторії зсув може бути пов'язаний як з лабораторією, так і з методом вимірювання. Для емпіричних методів, де вимірювана величина є операційно визначена через метод, зсув методу за визначенням дорівнює нулю, але лабораторний зсув потрібно дослідити.



Eurachem

A FOCUS FOR
ANALYTICAL CHEMISTRY
IN EUROPE



(1) Не варто намагатися усунути або скоригувати незначущий зсув, оскільки для цього треба буде витратити певні ресурси.

(2) Якщо зсувом знехтувати не можна, тоді найкраще було би, за можливості, спробувати його усунути, змінивши методику.

(3) Якщо зсувом знехтувати не можна, а усунути його неможливо або це є недоцільне, тоді треба з'ясувати можливість уведення поправок. Є три варіанти:

1. Поправки обов'язкові (наприклад, це є вимога нормативних документів).
2. Поправки заборонені, і тоді їх вводити не можна.
3. Поправки дозволені. Тоді, щоб визначити доцільність їх введення, треба врахувати ще два критерії.

(4) Якщо можливо достовірно визначити зсув та скоригувати його способом, придатним для всіх зразків у межах сфери застосовування методу, тоді можна прийняти рішення про введення поправки. Водночас, якщо причина зсуву невідома, коригувати результат, загалом, не рекомендовано. Якщо надійно визначити зсув не можна, тоді вводити поправку не варто. Якщо скоригувати результат за недостовірним значенням зсуву, непевність цього результату може навіть зрости.

(5) Вводити поправку є сенс лише за умови, що цим досягають корисного зменшення непевності виміру. Коригувати результат доцільно лише тоді, коли непевність поправки є менша за непевність, спричинену відсутністю поправки.

(6) Якщо значущий зсув не скориговано, важко дати якісь чіткі рекомендації щодо подальших дій. Документ IUPAC [2] стосовно до ступеня вилучення подає деякі можливі варіанти дій у разі, коли поправку не вводили:

1. Жодних дій.
2. Подати у протоколі ступінь вилучення окремо, разом з непевністю як результату, так і ступеня вилучення.
3. Урахувати зсув в оцінці непевності результатів. Ці принципи можна застосовувати і до інших форм подання зсуву. Додаткові варіанти можна знайти в літературі. Див., наприклад, статтю [3].

[1] JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement.

<http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>

[2] Harmonised guidelines for the use of recovery information in analytical measurement, Pure & Appl. Chem., Vol. 71, No. 2, pp. 337–348, 1999.

[3] B. Magnusson, S. L. R. Ellison Anal Bioanal Chem 2008, 390, 201–213.