

Χρήση επαναλαμβανόμενων μετρήσεων για βελτίωση της τυπικής αβεβαιότητας

Εισαγωγή

Η τυπική αβεβαιότητα που προκύπτει από τυχάιους παράγοντες, συχνά παράγεται μέσα από επαναλαμβανόμενα πειράματα και ποσοτικοποιείται σε σχέση με την τυπική απόκλιση s των μετρούμενων τιμών της ποσότητας. Αν το ζητούμενο είναι η τυπική αβεβαιότητα σε μία μόνο μέτρηση της ποσότητας τότε αυτή είναι απλώς η παρατηρούμενη τυπική απόκλιση s ; αλλά για το αποτέλεσμα, το οποίο αποτελεί τη μέση τιμή των n μετρήσεων, η τυπική αβεβαιότητα $u_{\bar{x}}$ θα μειωθεί στην τυπική απόκλιση της μέσης τιμής:

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

Το Παράδειγμα 1 δείχνει πώς η εξίσωση (1) εφαρμόζεται κατά την εκτίμηση της αβεβαιότητας της μέσης τιμής και όχι όταν λαμβάνεται υπόψη η αβεβαιότητα των μεμονωμένων παρατηρήσεων.

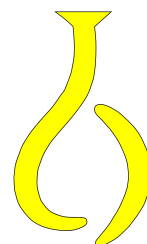
Παράδειγμα 1

Ένα ογκομετρικό σιφώνιο διακριβώνεται με 12 μετρήσεις και υπολογίζονται η μέση και η τυπική απόκλιση. Η Εξ. (1) εφαρμόζεται για να εκτιμηθεί η τυπική αβεβαιότητα της μέσης τιμής. Ωστόσο, όταν το ογκομετρικό σιφώνιο χρησιμοποιείται για την παραλαβή συγκεκριμένου όγκου δείγματος, η Εξ. (1) δεν εφαρμόζεται και η τυπική αβεβαιότητα που οφείλεται στην τυχάια διακύμανση αυτής της μεμονωμένης μέτρησης είναι η τυπική απόκλιση s .

Για να είναι έγκυρη η Εξ. (1), είναι απαραίτητο όπως όλες οι μετρήσεις είναι ανεξάρτητες και προέρχονται από ένα σταθερό δείγμα δοκιμής κάτω από τις ίδιες συνθήκες μέτρησης. Οι συνθήκες μέτρησης για όλες τις μετρήσεις θα μπορούσαν να είναι, για παράδειγμα, 1) συνθήκες επαναληψιμότητας, 2) συνθήκες ενδιάμεσης πιστότητας (αναπαραγωγιμότητα μέσα στο ίδιο εργαστήριο) ή 3) συνθήκες αναπαραγωγιμότητας.

Είναι πολύ σημαντικό να κατανοηθεί ότι η τυπική αβεβαιότητα που προκύπτει από την Εξ. (1), δίνει μόνο την εκτιμώμενη αβεβαιότητα λόγω τυχάιας διακύμανσης κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες μέτρησης και ισχύει αυστηρά μόνο για ανεξάρτητες παρατηρήσεις.

Μπορεί να είναι δύσκολη η απόφαση αν οι παρατηρήσεις είναι ανεξάρτητες ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί η Εξ. (1), καθώς δεν υπάρχει κανένας απλός, γενικός κανόνας. Στις παραγράφους που ακολουθούν δίνονται παραδείγματα από διαφορετικές περιπτώσεις προκειμένου να διευκολυνθεί ο εντοπισμός εκείνων όπου η Εξ. (1) μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια.



Eurachem

A FOCUS FOR
ANALYTICAL CHEMISTRY
IN EUROPE

Παράδειγμα όπου η Εξίσωση (1) εφαρμόζεται

Μέτρηση ανομοιογενών δειγμάτων

Αν η ανομοιογένεια για τα δείγματα δοκιμής αποτελεί ένα σημαντικό μέρος της αβεβαιότητας, ο αναλυτής μπορεί να επιλέξει να μετρήσει μεγαλύτερα τμήματα δείγματος από κάθε δείγμα δοκιμής προκειμένου να μειωθεί η τυπική αβεβαιότητα. Εάν όλες αυτές οι μετρήσεις γίνονται κάτω από συνθήκες επαναληψιμότητας, δηλ. οι ίδιες συνθήκες μέτρησης ισχύουν σε ολόκληρη τη διαδικασία, συμπεριλαμβανομένων και επαναλαμβανόμενων τυχαίων δειγματοληψιών από το δείγμα δοκιμής, τότε η μέση τυπική απόκλιση που δίνεται από την Εξ. (1), μπορεί να χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της αβεβαιότητας που απορρέει από διακυμάνσεις κάτω από συνθήκες επαναληψιμότητας.

Παραδείγματα όπου η Εξίσωση (1) δεν εφαρμόζεται

Οι ακόλουθες παράγραφοι δίνουν δύο παραδείγματα όπου ούτε η τυπική απόκλιση ούτε η τυπική απόκλιση της μέσης τιμής μπορεί να εφαρμοστεί άμεσα χωρίς περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Μετρήσεις που λαμβάνονται σε ομάδες

Ένα παράδειγμα είναι όταν έχουμε δεδομένα από τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας (QC) από μια διαδικασία μέτρησης που περιλαμβάνει βαθμονόμηση πριν από την ανάλυση κάθε μέρα. Θέλουμε να υπολογίσουμε την τυπική αβεβαιότητα της μέσης τιμής που χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της κεντρικής γραμμής στο διάγραμμα QC. Τα δεδομένα που αποτελούνται από μετρήσεις QC εις διπλούν εκτελούνται σε ένα σταθερό δείγμα δοκιμής κάθε ημέρα για ένα μεγαλύτερο χρονικό διάστημα (για παράδειγμα, p ημέρες), δίνοντας ένα σύνολο από p παρατηρήσεις, δηλ. p ομάδες των δύο μετρήσεων. Επειδή κάθε ζεύγος διπλών μετρήσεων έχει ένα μοναδικό κοινό σφάλμα βαθμονόμησης, οι διπλές αυτές μετρήσεις στο κάθε ζεύγος δεν είναι απολύτως ανεξάρτητες, η Εξ. (1) δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα για όλες τις $2p$ παρατηρήσεις. Η μέση αβεβαιότητα μπορεί εύκολα να υπολογιστεί με τη λήψη της τυπικής απόκλισης των p μέσων για κάθε ημέρα και διαιρώντας αυτή την τυπική απόκλιση με \sqrt{p} . Η ανάλυση διασποράς μπορεί επίσης να είναι χρήσιμη σε παρόμοιες περιπτώσεις. Ανάλογες αρχές εφαρμόζονται και σε άλλα είδη ομαδοποίησης, συμπεριλαμβανομένης και της ομαδοποίησης από το χειριστή, το όργανο κλπ.

Μέτρηση όταν το ελεγχόμενο στοιχείο ή το σύστημα μέτρησης δεν είναι σταθερό με το χρόνο

Ένα άλλο κοινό παράδειγμα είναι τα χρονικώς εξαρτώμενα δεδομένα. Η εξάρτηση από το χρόνο θα μπορούσε να οφείλεται σε ολίσθηση οργάνου ή στην πραγματική αλλαγή στη συγκέντρωση με το χρόνο. Σε τέτοιες περιπτώσεις, το σφάλμα για μια δεδομένη παρατήρηση είναι εν μέρει τυχαίο και εν μέρει 'μεταφερόμενο' από την προηγούμενη παρατήρηση. Και πάλι τα σφάλματα που επηρεάζουν την κάθε παρατήρηση δεν είναι ανεξάρτητα γιατί κάποιο μέρος του σφάλματος είναι κοινό σε διαδοχικές παρατηρήσεις. Η Εξ. (1) δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί και πιο πολύπλοκες στατιστικές τεχνικές, που επιτρέπουν τη συσχέτιση, πρέπει να χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των δεδομένων.

Για περισσότερες οδηγίες για την επεξεργασία των δεδομένων στην αξιολόγηση της αβεβαιότητας, δείτε Eurolab Technical Report 1/2006: Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, Appendix A.5 www.eurolab.org.