

Standart belirsizliği iyileştirmek için tekrarlanan ölçümler kullanmak

Giriş

Rastgele etkilerden kaynaklanan standart belirsizlik, genellikle tekrarlanan ölçümlerden elde edilir ve büyüklüğün ölçülen değerlerinin standart sapması (s) olarak belirlenir. Eğer bu belirsizlik gerek duyulan tek ölçüm üzerindeki rastgele etkilerden kaynaklanan standart belirsizlik ise, gözlemlenen standart sapma s değiştirilmeden kullanılır. Ancak, n ölçüm sonucunun ortalaması \bar{x} olan bir sonuç için standart belirsizlik $u_{\bar{x}}$ ölçüm sayısı n değeri arttıkça azalır, yani:

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

Örnek 1 ortalama değerin belirsizliğinin tahmin edilmesinde Eşitlik (1)'in nasıl uygulanacağını göstermektedir. Ancak bu örnek tek bir değerin belirsizliği için kullanılamaz.

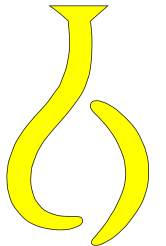
Örnek 1

Volumetrik bir pipet 12 ölçüm yapılarak kalibre edilmiş, ortalama ve standart sapma hesaplanmıştır. Eşitlik (1), ortalama değerin standart sapmasının tahmin edilmesinde kullanılır. Ancak pipeti *bir* miktar sıvıyı dağıtmak için *kullandığımızda* Eşitlik (1) uygulanmaz ve bu tek ölçüm üzerindeki rastgele değişimden kaynaklanan standart belirsizlik standart sapmadır (s).

Eşitlik (1)'in geçerli olması için tüm ölçümlerin bağımsız ve kararlı bir test örneğinden **aynı** lüm koşullarında elde edilmiş olması gerekliliği var. Örneğin, tüm ölçümler için ölçüm koşulları şöyle sıralanabilir: 1) tekrarlanabilirlik koşulları, 2) ara kesinlik (laboratuvar içi tekrar üretilebilirlik) koşulları ya da 3) tekrar üretilebilirlik koşulları

Eşitlik (1) ile verilen standart belirsizliğin sadece gözlemlerin geekleştirildiği şartlar altında geçekleştirilen ölçüm şartlarındaki rastgele değişimlerden kaynaklanan tahmini belirsizliği verdiğinin ve sadece kesinlikle bağımsız gözlemler için geçerli olduğunun farkında olunması çok önemlidir.

Basit, genel bir kural olmadığından, Eşitlik (1)'in uygulanması için gözlemlerin yeterince bağımsız olup olmadığına karar vermek zor olabilir. Bu yüzden, aşağıdaki paragraflar, Eşitlik (1)'in güvenle kullanılabileceği koşulları belirlemeye yardım olmak amacıyla farklı durumlara örnekler vermektedir.



Eurachem

A FOCUS FOR
ANALYTICAL CHEMISTRY
IN EUROPE

Eşitlik (1)'in Uygulanacağı Örnek

Homojen olmayan örneklerin ölçümü

Test örneğinin homojen olmaması belirsizliğin önemli bölümü ise analist standart belirsizliği düşürmek için her bir test örneğinden daha fazla tekrar ölçüm yapmayı tercih edebilir. Tüm bu ölçümler tekrarlanabilirlik koşullarında yapıldı ise başka bir deyişle tüm prosedür uygulanarak aynı ölçüm koşulları, test örneğinden rastgele örnekleme de dahil tekrarlanabilirlik koşulları altındaki değişimden kaynaklanan belirsizliğin tahmin edilmesinde Eşitlik (1)'den elde edilen ortalamanın standart sapması kullanılmalıdır.

Eşitlik (1)'in uygulanmadığı örnekler

Aşağıdaki paragraflarda daha fazla veri analizi yapılmadan ne standart sapmanın ne de ortalamanın standart sapmasının doğrudan uygulanabileceği iki örnek verilmiştir.

Gruplar halinde alınan ölçümler

Her gün analiz öncesi kalibrasyon içeren bir ölçüm prosedüründe elde edilen iç kalite kontrol (QC) verileri buna bir örnektir. QC grafiğinin merkez çizgisini belirlemek için kullanılan ortalamanın standart belirsizliğini hesaplamak istiyoruz. Veriler, kararlı bir test örneğinin uzun bir süre (p gün) için her gün iki tekrarlı elde edilen QC ölçümlerinden oluşur, toplamda $2p$ gözlem (ölçüm) yani her biri iki ölçümden p sayısı kadar grup. Her bir çiftte bulunan iki paralel ölçüm üzerinde tek bir ortak kalibrasyon hatası olduğundan, her bir veri setindeki çiftler tam anlamıyla bağımsız değildir ve $2p$ gözlemin tamamı için Eşitlik (1) doğrudan uygulanamaz. Ortalamanın belirsizliği, en kolay şekilde her gün için p ortalamalarının standart sapması alınarak ve \sqrt{p} ' ye bölerek hesaplanabilir. Varyans Analizi (ANOVA) de benzer durumlar için yararlı olabilir. Benzer ilkeler, kullanıcı ve cihaz gibi diğer gruplandırma da uygulanabilir.

Test maddesi ya da ölçüm sisteminin zaman içinde kararlı olmadığı durumda ölçüm

Diğer genel örnek zamana bağlı veridir. Zamana bağlılık, cihazdaki kayma ya da zamanla derişimdeki gerçek değişimden kaynaklanabilir. Bu durumlarda verilen bir gözlem için hata, kısmen rastgele ve kısmen bir önceki gözlemden sonrakine taşınmasıdır. Yine aynı şekilde her bir gözlemi etkileyen hatalar, hatanın bir kısmı ardışık gözlemler için ortak olduğundan tamamen bağımsız değildir. Eşitlik (1) kullanılamaz ve veri işleme için korelasyona izin veren daha kompleks istatistiksel teknikler kullanılmalıdır.

Belirsizlik değerlendirilmesinde korele edilmiş verilerin ele alınması daha fazla bilgi ve yardım için bkz. EuroLab Technical Report 1/2006: Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, Appendix A.5 www.eurolab.org.