

Зменшення стандартної непевності за допомогою багаторазових спостережень

Вступ

Стандартну непевність, зумовлену випадковими чинниками, часто оцінюють за результатами багаторазових дослідів і чисельно виражають через стандартний відхил, s , виміряних значень величини. Якщо нам потрібна стандартна непевність одиничного виміру, то вона просто дорівнює отриманому стандартному відхиленню s , але коли виміряне значення визначають як середнє з n вимірів, тоді стандартна непевність u_x буде менша та дорівнюватиме стандартному відхиленню середнього:

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

Приклад 1 показує, як рівняння (1) застосовують для обчислення непевності середнього значення, але не для непевності одиничного спостереження.

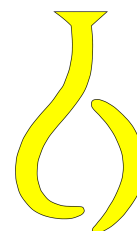
Приклад 1

Калібрують мірну піпетку, виконуючи 12 спостережень; обчислюють середнє значення та стандартний відхил. За допомогою рівняння (1) оцінюють стандартну непевність середнього значення. Однак, коли йдеться про застосування піпетки для отримання однієї аліквоти, рівняння (1) є зайве, а стандартна непевність, зумовлена випадковою зміною результату такого одиничного дозування, дорівнює стандартному відхиленню s .

Рівняння (1) справедливе лише тоді, коли усі результати спостережень є незалежні та отримані на стабільному тестовому зразку за **однакових** умов. Умови вимірювання для усіх дослідів можуть бути, наприклад, такі: 1) умови збіжності, 2) умови проміжної прецизійності (внутрішньолабораторної відтворюваності) або 3) умови відтворюваності.

Важливо чітко розуміти, що стандартна непевність, обчислена за рівнянням (1), характеризує лише непевність, зумовлену випадковими змінами за тих умов вимірювання, за яких було отримано результати спостережень, і що ця оцінка є строго справедлива лише для незалежних спостережень.

Буває важко визначити, чи є спостереження достатньо незалежні, щоб можна було застосувати рівняння (1), оскільки немає якогось простого загального правила. Зважаючи на це, наводимо у наступних параграфах приклади різних ситуацій, які допоможуть з'ясувати, коли рівняння (1) можна безпечно застосовувати.



Eurachem

A FOCUS FOR
ANALYTICAL CHEMISTRY
IN EUROPE

Випадок, коли рівняння (1) можна застосовувати

Аналізування неоднорідних проб

Якщо неоднорідність проб дає суттєвий внесок у непевність, для зменшення стандартної непевності можна проаналізувати більшу кількість тестових порцій, узятих з кожної проби. Коли усі результати отримують за умов збіжності, тобто виконуючи за незмінних умов усі операції методики вимірювання, включно з багаторазовим випадковим узяттям тестових порцій з проби, стандартний відхил середнього, обчислений за рівнянням (1), можна використовувати як оцінку непевності, спричиненої мінливістю результатів за умов збіжності.

Випадки, коли рівняння (1) не можна застосовувати

У наступних параграфах наведено два приклади, у яких ані стандартний відхил, ані стандартний відхил середнього не можна безпосередньо застосовувати без детального розгляду даних.

Групи результатів спостережень

Розглянемо приклад опрацювання даних внутрішнього контролю якості для методики вимірювання, яка передбачає щоденне калібрування приладу перед аналізуванням проб. Потрібно визначити стандартну непевність середнього значення, за яким установлюють середню лінію на контрольній карті. Згідно з процедурою контролю якості, протягом певного часу (скажімо, p днів) щоденно двічі аналізують стабільний тестовий зразок, тобто сукупність даних включає загалом $2p$ результатів спостережень, або p груп з двох результатів. Оскільки результати у кожній парі містять спільну похибку калібрування, вони не є строго незалежні члени сукупності, і рівняння (1) не можна безпосередньо застосувати до усіх $2p$ результатів спостережень. Найпростіший спосіб розрахувати непевність середнього – це обчислити стандартний відхил щоденних середніх значень (загальною кількістю p) та поділити його на \sqrt{p} . У подібних випадках також можна скористатися варіаційним аналізом. Такий самий підхід придатний для опрацювання даних, згрупованих за іншими чинниками – за операторами, приладами тощо.

Вимірювання за умов нестабільності тестового зразка або вимірювальної системи

Інший характерний приклад – дані, залежні від часу. Нестабільність може бути зумовлена дрейфом приладу або реальною зміною вимірюваної величини у часі. У таких випадках похибка кожного результату спостереження є частково випадкова, а частково "перенесена" з попереднього спостереження. Тут знову похибки окремих результатів не є незалежні, оскільки певна частина похибки є спільна для послідовних спостережень. Рівняння (1) тут застосувати не можна, і для опрацювання даних потрібно вдатися до складніших статистичних методів, які дають змогу врахувати кореляції.

Подальші рекомендації щодо опрацювання корельованих даних під час оцінювання непевності можна знайти у документі EuroLab Technical Report 1/2006: Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, Appendix A.5 www.eurolab.org.