

Използване на повторните измервания за подобряване на стандартната неопределеност

Въведение

Стандартната неопределеност, дължаща се на случайни ефекти често се получава от повторни експерименти и се определя количествено в рамките на стандартното отклонение s на измерената стойност на величината. Ако това е стандартна неопределеност, дължаща се на случайни ефекти на единично измерване, което се изисква, тогава стандартното отклонение се използва без промяна. Обаче за резултат, който е средна стойност \bar{x} от n измервания, стандартната неопределеност u_x , намалява с нарастването на n , тъй като:

$$u_x = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Пример 1 показва как уравнение (1) се прилага за оценка на неопределеност на средна стойност, но не разглежда неопределеността на отделните наблюдения.

Пример 1

Обемна пипета е калибрирана с 12 измервания; средната стойност и стандартното отклонение са изчислени. Използвано е уравнение 1 за оценка на стандартната неопределеност на средната стойност. Обаче, когато пипетата се използва, за да се вземе една аликвотна част, уравнение 1 не се прилага и стандартната неопределеност, дължаща се на случайно изменение за това единично измерване, е стандартното отклонение s .

За да бъде валидно уравнение (1), изискването е всички измервания да са независими и получени от стабилна проба за изпитване **при едни и същи** условия на измерване. Условията на измерване за всички измервания могат да бъдат например 1) условия за повторяемост, 2) условия на междинна прецизност (в рамките на лабораторна възпроизводимост) или 3) условия за възпроизводимост.

Много е важно да е ясно, че стандартната неопределеност, определена по уравнение 1 дава само неопределеността, дължаща се на случайни изменения в условията на измерване, при които са направени наблюденията, и е строго валидна само за независими наблюдения.

Може да бъде трудно да се реши дали наблюденията са достатъчно независими, за да се приложи уравнение 1, тъй като няма просто, общо правило. Следващите параграфи по тази причина дават примери за различни обстоятелства, които да помогнат да се идентифицират случаите, когато уравнение 1 може сигурно да се използва.



Eurachem

A FOCUS FOR
ANALYTICAL CHEMISTRY
IN EUROPE

Пример когато се прилага уравнение (1)

Измерване на нехомогенни проби

Ако нехомогенността на изпитваните проби е основна част от неопределеността, анализаторът може да избере да измери повече порции от всяка проба за изпитване с цел да се намали стандартната неопределеност. Ако всички тези измервания се извършват в условия на повторяемост, т.е. при едни и същи условия на измерване, следвайки цялата процедура, включително повторение на случайни проби от пробата за изпитване, стандартното отклонение на средната стойност, получено по уравнение (1), следва да се използва, за да се оцени неопределеността, дължаща се на вариации в условия на повторяемост.

Примери, когато уравнение (1) не се прилага

Следващите параграфи дават два примера, при които нито стандартното отклонение, нито стандартното отклонение на средната стойност могат да се приложат директно, без по-нататъшен анализ на данните.

Измервания, получени в групи

Един пример за този случай е когато разполагаме с данни от вътрешен контрол на качеството на процедура за измерване, която включва ежедневно калибриране преди анализа. Нашето желание е да изчислим стандартната неопределеност на средната стойност, използвана за задаване на централната линия в контролната карта. Данните се състоят от дублирани измервания при контрола на качеството, извършени върху стабилна проба за изпитване всеки ден за по-дълъг период от време (например, p дни), получавайки общо $2p$ наблюдения; т.е. p групи от две измервания. Тъй като всяка двойка дублиращи измервания има една обща грешка от калибриране, дублираните измервания в набора от данни не са строго независими и уравнение (1) не може да се използва директно за всички $2p$ наблюдения. Неопределеността на средната стойност може най-лесно да се изчисли, като се вземе стандартното отклонение на средните стойности p за всеки ден и се раздели на \sqrt{p} . Анализ на вариациите също може да е полезен в подобни случаи. Подобни принципи се прилагат и за други видове групиране, включително групиране по оператор, инструмент и др.

Измерване, когато обекта на изпитване или измервателната система не са стабилни във времето

Друг често срещан пример е когато данните са зависими от времето. Зависимостта от времето може да се дължи на дрейфа на инструмента или на действителна промяна в концентрацията с течение на времето. В такива случаи грешката за дадено наблюдение е частично случайна и частично "пренесена" от предишното наблюдение. Отново грешките, засягащи всяко наблюдение, не са независими, защото част от грешката е обща за последователните наблюдения; уравнение (1) не може да се използва, за обработка на данните трябва да се използват по-сложни статистически методи, които позволяват корелация.

За допълнителни насоки относно обработването на корелирани данни при оценяване на неопределеността вижте Технически доклад 1/2006 на Eurolab: Ръководство за оценяване на неопределеността на измерването за количествени резултати от изпитване, Приложение А.5 www.eurolab.org.