

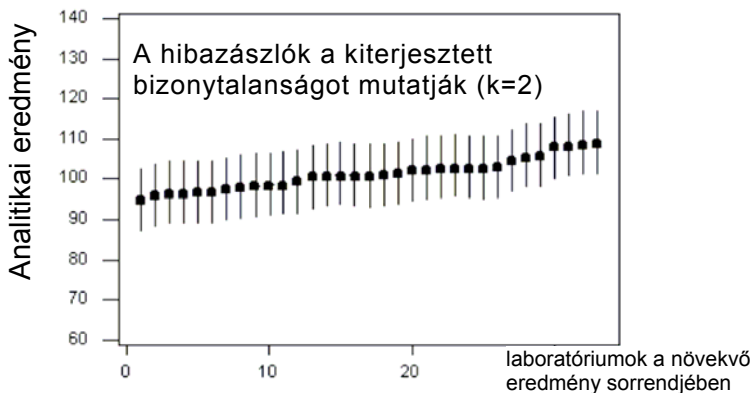
Az AMC technikai hírlevelek informális, de irányadó közlönyök az analitikai társadalom számára érdekes technikai ügyekről. Az RSC Analitikai Részlegének Analitikai Módszerek Bizottsága adja ki, gondosan lektorálva.

A technikai hírlevelek a webhelyén megtalálhatók: <http://www.rsc.org/membership/networking/interestgroups/analytical/amc/technicalbriefs.asp>

Reális-e a bizonytalansági becslésem?

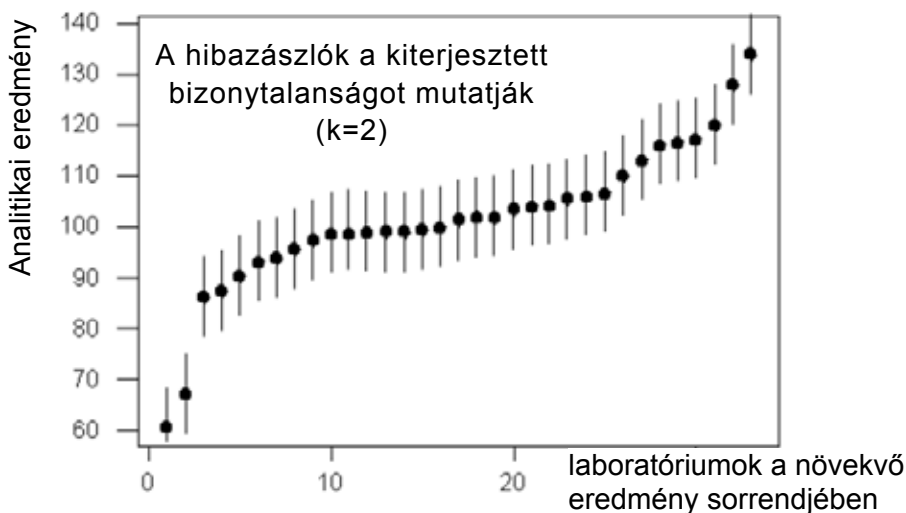
Az analitikusok gyakran kissé alábecsülik eredményeik bizonytalanságát. Honnan tudjuk ezt? Onnan, ha megnézzük a több laboratórium által végzett vizsgálatok (laboratóriumi körvizsgálatok, jártasságvizsgálatok) eredményeit. Ezeket a vizsgálatokat úgy tervezték, hogy a bizonytalanság bármely lappangó komponense kiderüljön. Az eredmények hasznosak lehetnek a bizonytalansági becslésünk érvényességének vizsgálatára.

Vegyünk egy hipotetikus példát. Tételezzük fel, hogy van egy csomó laboratóriumunk, melyek mindegyike ugyanazt a homogén anyagot vizsgálja egy 100 ppm koncentrációban levő nyom komponensre. Tételezzük fel azt is, annak érdekében, hogy a dolgokat leegyszerűsítsük, hogy mindegyik labor ugyanazt a becsült standard mérési bizonytalanságot adja meg, szám szerint 4 ppm-et. Ilyen körülmények között olyan eredmény sorozatot kellene látnunk, mint ami az 1. ábrán található. Ott a laboratóriumok közötti szórást ($\sigma_R=4$) teljesen megmagyarázza az egyedi mérések bizonytalansága.



1. ábra: Az egyező laboratóriumi eredmények

Amit valójában látunk, az inkább olyan, mint a 2. ábra: a laboratóriumok között látható különbség van, ami a becsült bizonytalansággal nem indokolható.



2. ábra: A nem egyező laboratóriumi eredmények

Az 1. és 2. ábra nem teljesen reális abban az értelemben, hogy azt várjuk: a különböző laboratóriumok bizonytalansága kissé változzék. Továbbá az egyedi bizonytalanságot mutató ábrák nem gyakoriak a rutin jártasságvizsgálatban. Azonban bizonyítékunk van arra, hogy a mögöttes szituáció nagyon gyakran pontosan ez.

A 2. ábrán látható szituációból két azonnali következtetés vonható le:

- olyan hibaforrások is befolyásolják az eredmény szóródását, amit sok, talán egyik résztvevő sem vett figyelembe a bizonytalansági becslésnél
- amíg ezeket a további hibaforrásokat nem értjük meg és helyesen nem építjük bele az egyedi bizonytalansági becslésbe, addig a becslések nem tekinthetők megfelelőnek vagy reálisnak.

Laboratóriumi körvizsgálatok

A körvizsgálatokat azért tervezik, hogy egy bizonyos vizsgálati mintára alkalmazva egy adott analitikai módszer teljesítményét vizsgálják. Mindegyik résztvevő laboratórium ugyanazt a pontosan meghatározott analitikai eljárást alkalmazza ugyanarra a vizsgálati anyagsorozatra. A vizsgálat fő hozadéka az ismételhetőségi és

reprodukálhatósági szórás külön becslése (σ_r és σ_R), melyek a módszer jellemzői. Az ismételhetőségi körülmények azok, amelyek egy analitikai sorozaton belül érvényesülnek. Az ismételhetőségi körülmények között kapott ismételt eredményeken alapuló szórás sohasem foglal magában minden tényezőt, amely a bizonytalansági becslés szempontjából releváns. A reprodukálhatósági (vagy laborok közötti) szórás olyan változásokat is figyelembe vesz, amelyek a következőkből adódnak

- a különböző laboratóriumokban különbözőképpen értelmezik a módszer leírását;
- különböző alkalmakkor (sorozatokban), amikor egy laboratóriumon belül alkalmazzák a módszert, talán a különböző analitikusok, a különböző műszerek és az új kalibráló görbék miatt;
- az egyedi laboratóriumok más egyéb módszeres hibái, például hosszú távú kalibrációs eltérések, különböző referencia (azaz kalibráló) anyag sarzsok, a környezeti körülmények megengedett változása stb.

Világos, hogy ezek a további hatások jelenlétük esetén hozzájárulnak a bizonytalansági becsléshez. A legtöbb laboratórium számára tehát a reprodukálhatóság szórása jobban közelíti az eredménybe bevitt bizonytalanságot, mint bármely olyan becslés, amely nem veszi figyelembe ezeket a hatásokat.

Milyen nagyok ezek a további hatások?

Átlagosan egy laboratóriumi körvizsgálatban egy adott módszer esetén azt tapasztaljuk, hogy

$$\sigma_r \approx 0,5 * \sigma_R \quad 1. \text{ egyenlet}$$

ami a „hiányzó” bizonytalanság nagyságrendjét jelzi.

Megbecsülhetjük az adott analitikai módszerekkel járó esetleges torzítást is. Ezek oka lehet pl. a visszanyerés változása, amikor az elemzendő anyagot a vizsgálati mintából a vizsgálandó oldatba visszük át, továbbá a nem korrigált zavaró hatások.

A jártasságvizsgálatok általában nem írnak elő specifikus módszereket, melynek eredményeként a módszerek közti különbségek további szóródást okozhatnak az eredményekben. A jártasságvizsgálati

adatok robusztus statisztikai kezelése azt mutatja, hogy ilyen körülmények között a laboratóriumok közötti szórás σ_R átlagosan

$$\sigma_R \approx 1,5 * \sigma_I \quad \text{2. egyenlet}$$

A valós életben (szemben a fent említett speciálisan tervezett vizsgálatokkal) még további hibaforrások is lehetnek, melyeket figyelembe kell venni, de a jelen esetben azokra szorítkozunk, amelyek a laboratóriumi körvizsgálatokban és a jártasságvizsgálatokban nyilvánulnak meg. Ezek a rejtett hibaforrások nemcsak a speciális vizsgálatok során, de a rutin analitikai eredményekben is jelen vannak.

A fenti megfontolások alapján leszögezhetjük: **hacsak az egyedi laboratórium vagy analitikus rendkívüli erőfeszítéseket nem tesz azok elkerülésére és hiányuk bizonyítására, a módszer hibájához, a laboratóriumi hibához és a sorozat hibájához vezető hatások lényeges szinten vannak jelen a rutin mérés során, és ennél fogva hozzájárulnak a bizonytalansághoz. Ha ezeket a hozzájárulásokat kihagyjuk a bizonytalansági mérlegből, a bizonytalanságot alábecsüljük, gyakran lényegesen.**

Megjegyzés: a módszer torzítása nincs jelen az „empirikus” vagy „a működése által definiált” elemzésekben, ahol az elemzendő mennyiséget egy bizonyos eljárásra adott válasz formájában definiáljuk.

Hogyan ellenőrizhetjük, hogy egy bizonytalansági becslés reális-e?

Az alapelv a bizonytalansági becslés összevetése a reprodukálhatóság szórásával: ha a bizonytalansági becslés sokkal kisebb, akkor gyanús, hogy egyes tényezőit figyelmen kívül hagytuk. Egyes laboratóriumok természetesen jogosan állíthatják, hogy a bizonytalanságuk kisebb, mint σ_R , de ez különleges alátámasztást igényel. A következő mutatók bármelyike segíthet a bizonytalansági becslés megítélésében:

- **Összehasonlítás a körvizsgálati statisztikákkal**

A standard bizonytalanság becslését hasonlítsuk össze egy laboratóriumi körvizsgálatból származó reprodukálhatósági szórással (σ_R). A standard bizonytalanságnak legalább akkorának kell lennie, mint σ_R , hacsak, mint fent említettük, különösen szigorú intézkedéseket nem tettünk a nagy hibák csökkentésére. Lehet, hogy interpolálni kell a különböző koncentrációszinteken

elvégzett körvizsgálati eredmények között, hogy az elemzendő anyag megfelelő koncentrációjára találjunk bizonytalansági értéket. Megjegyezzük azt is, hogy míg nem valószínű, hogy egy laboratórium standard bizonytalansága egy rutin elemzés során kisebb mint σ_R becslése egy laboratóriumi körvizsgálatból, viszont valószínű, hogy nagyobb annál (és mégis a célnak megfelelő lehet)

Megjegyzés: egy újabb ISO technikai specifikáció-tervezet részletes eljárásokat ad meg a bizonytalansági becslések készítésére és ellenőrzésére körvizsgálati adatok alapján [1].

- **Hasonlítsuk össze a bizonytalanságot** a hozzáférhető ismételtetési (sorozaton belüli) precizitási statisztikából vagy a sorozatok közti statisztikából becsült σ_R -rel

σ_R becslését vegyük az 1. egyenletből, azaz $\sigma_R \approx 2s_r$, ahol s_r -t egy tipikus sorozat időtartama alatt ismételt eredményekből kapjuk. Fontos, hogy az eljárást teljes egészében megismételjük attól a ponttól kezdve hogy a laboratóriumi mintából kimérjük a vizsgálati mintát, máskülönben s_r túl kicsi lesz.

σ_R egy alternatív becslését megkaphatjuk a különböző sorozatokban ismételt eredmények s_{sor} értékeiből, amit például a rutin belső minőségellenőrzésben kapunk. Ebben az esetben a $\sigma_R = 1,5s_{sor}$ használható becslés. Ezen kívül, ha a belső minőségellenőrző anyag mérési eredményeiben van egy ismert b torzítás, ezt is építsük be a következő módosított összefüggés alapján:

$$\sigma_R = \sqrt{(1,5 * s_{sor})^2 + b^2}$$

Megjegyzés: az utóbbi egyenlet hasznos és egyszerű módszert ad a bizonytalansági becslés realitásának ellenőrzésére, de jelenleg nincs széles körű megegyezés az ismert de korrigálatlan torzítás kezelésére a bizonytalansági becslésekben.

- **Jártassági vizsgálati eredmények vizsgálata [2]**

Ez a módszer feltételezi, hogy a z-pontszámaink rutin analitikai körülményeket képviselnek és a terv az előírt σ_p értékeket használta (a tervben a z-pontszám kiszámítására használt szórásértékek, valószínűleg a koncentráció függvényében kifejezve) a bizonytalanság jellemzésére. Ha egy elmúlt időszakban a kérdéses meghatározásra gyűjtött z-pontjaink nulla átlagúak, szórásuk pedig egységnyi, akkor a valós bizonytalanságunk konzisztens a megfelelő koncentráció-tartományban a tervben előírt bizonytalansággal.

Az átlagos z pontszám nullától jelentősen különbözik, vagy a szórás szignifikánsan nagyobb egységnyinél, akkor a bizonytalanságunk valószínűleg rosszabb, mint amit a terv előírt.

Hogy javíthatunk ki egy nem reális bizonytalansági becslést?

Erre többféle megközelítés létezik.

1. Azonosítsuk a problémát okozó hatásokat és küszöböljük ki azokat további módszerfejlesztéssel vagy tökéletesített minőségi eljárásokkal.
2. Azonosítsuk a specifikus hatásokat, amelyek a problémát okozzák és építsük be a hatás megfelelő korrekcióját (mint például a térfogati korrekció a hőmérséklet hatásának kompenzálására), vagy vonjunk be további mennyiségi tagokat az egyes hatásokra a bizonytalansági becslésekben.

Mindkettő ideális megközelítés, amit abban az esetben ajánlunk, ha kivitelezhető, de a szabványos módszereket alkalmazó rutin analitikában. ritkán az.

3. Alapozzuk a bizonytalansági becslést laboratóriumi körvizsgálatra. A szisztematikus hatásokra kellő figyelmet fordítva, ezt a megközelítést mind a Eurachem Útmutató, mind az ISO DTS 21748 elfogadhatónak tartja, és rutin elemzésre javasolható. Kalibráló laboratóriumok számára jelenleg nem tartják elfogadhatónak.
4. Növeljük meg a kiterjesztett bizonytalanság számításához alkalmazott k kiterjesztési tényezőt.
5. Adjunk egy önkényesen megválasztott tagot a bizonytalansági mérleghez

A 4. megközelítés megfelelő, ha nincs elég információnk a véletlenszerű vagy egyéb hatásokról, a $k=3$ -ra emelése a $k=2$ tényező használata helyett ilyen esetekben kitűnően igazolható azáltal, hogy a tényleges szabadsági fok alacsony és a $k=2$ nem ad megfelelő lefedést. Az 5. megközelítést nem javasoljuk, mert a hatás eredete nem tisztázott és következésképpen nehéz következetesen indokolni a hozzáadandó tag nagyságát.

Hivatkozás

- [1] ISO DTS 21748: Segédlet az ismételhetőségi, reprodukálhatósági és valódisági becslések alkalmazására a mérési bizonytalanság becslésében
- [2] AMC Technical Brief No. 11: A jártasságvizsgálati sémák során kapott pontszámok megértése és felhasználása (ÉVIK 53 (2007) 1, 52-60)