



Evropská federace národních asociací měřících, zkušebních a analytických laboratoří

Technická zpráva č. 1/2007  
Březen 2007

**Revize nejistot měření:  
alternativní přístupy k  
vyhodnocení nejistot**

Technická zpráva

EUROLAB Technická zpráva 1/2007  
*Revize nejistot měření: alternativní přístupy k vyhodnocení nejistot*

EUROLAB Technical Report 1/2007  
*Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation*  
Březen 2007

EUROLAB Technický sekretariát - EUROLAB  
1 rue Gaston Boissier  
75724 PARIS Cedex 15  
France

Phone: +33 1 40 43 39 45  
Fax: +33 1 40 43 37 37  
e-Mail: [eurolab@lne.fr](mailto:eurolab@lne.fr)  
URL: [www.eurolab.org](http://www.eurolab.org)

## Poznámka k vydání

Tuto zprávu připravila expertní skupina Eurolab pro nejistoty měření, přidružená k technickému výboru Eurolab TCQA pro zabezpečování kvality ve zkušebnictví, která byla k tomuto účelu vytvořena a po splnění zadání rozpuštěna. Skupina uspořádala v rozmezí 10/2004 – 11/2006 řadu zasedání v Berlíně. Členy skupiny byli:

Stephen Ellison, LGC Limited, United Kingdom  
Manfred Golze, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Germany  
Werner Hässelbarth, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Germany (Convenor)  
Ulf Hammerschmidt, Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB), Germany  
Wilfried Hinrichs, Materialprüfanstalt für das Bauwesen, Germany  
Ulrich Kurfürst, Fulda University of Applied Sciences, Germany  
Bertil Magnusson, SP Technical Research Institute of Sweden  
Teemu Näykki, Finnish Environment Institute, Finland  
Marc Priel, Laboratoire National d'Essais (LNE), France  
Burkhard Peil, Deutsche Akkreditierungsstelle Chemie GmbH (DACH), Germany  
Pedro Rosario Ruiz, Real Casa de Moneda, Spain  
Anita Schmidt, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Germany

Návrh této technické zprávy byl schválen technickým výborem TCQA na jeho zasedání 19. října 2006 v Praze a následně generálním shromážděním Eurolab 14. března 2007 v Bristolu, UK.

## Poznámka překladatelů (Vladimír Hanzlík, Zbyněk Plzák)

Terminologie použitá v této publikaci vychází ze zvyklostí používaných v českých překladech dokumentů o nejistotě měření (např. odkaz 2) a zejména z víceborového konsenzu dosaženého v roce 2008 při přípravě překladu třetího vydání Mezinárodního metrologického slovníku (Základní a všeobecné pojmy a přidružené termíny) -VIM3 (ČNI v tisku). Zmíněný způsob používá jiné české ekvivalenty anglických termínů než překlady technických norem publikované dosud ČNI.

Překlad dokumentu byl financován z Programu rozvoje technické normalizace na rok 2008 (úkol 08/TN 07) Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Praha.

©EUROLAB-CZ, Praha 2008

## OBSAH

<b>Úvod</b> .....	5
<b>Kapitola 1: Přehled vyhodnocení nejistot</b> .....	8
1.1 Přístupy k vyhodnocení nejistot .....	8
1.2 Údaje nejistot získané různými přístupy .....	14
<b>Kapitola 2: Použití údajů z PT pro vyhodnocení nejistot měření</b> .....	20
2.1 Nedostatky a výhody používání údajů z PT namísto referenčních materiálů .....	20
2.2 Použití údajů z PT pro hodnocení celkového výkonu laboratoří .....	20
2.3 Použití údajů z PT k odhadu vychýlení pro jednotlivou laboratoř .....	21
2.4 Přístup NORDTEST k vyhodnocení nejistoty z údajů PT .....	22
.....	
2.5 Jiné využití údajů z PT .....	23
<b>Kapitola 3: Ověřování, úpravy a porovnání odhadů nejistot</b> .....	24
3.1 Ověřování odhadů nejistot .....	24
3.2 Úpravy odhadů nejistot .....	27
3.3 Porovnávání odhadů nejistot .....	29
<b>Kapitola 4: Příklady</b> .....	31
Příklad 1: Vyhodnocení nejistoty při stanovení olova v biologické tkáni .....	32
Příklad 2: Vyhodnocení nejistoty při stanovení tvarového indexu kameniva .....	34
Příklad 3: Vyhodnocení nejistoty měření velikosti otvorů drátěných sít .....	36
Příklad 4: Porovnávání a kombinování vypočtené a experimentální variability - studie nejistoty přípravy vzorku v chemické analýze .....	39
Příklad 5: Stanovení amoniakálního dusíku ve vodě – ověření odhadu nejistoty ..	44
Příklad 6: Nejistota měření v optické emisní spektrometrii .....	46
Příklad 7: Zkoušky tvrdosti podle Rockwella .....	50
Příklad 8: Stanovení kadmia a fosforu v zemědělské půdě - porovnání metod vyhodnocení se zaměřením na nejistotu při vzorkování .....	54
Příklad 9: Rezidua pesticidů v potravinách .....	57
Příklad 10: Vyhodnocení nejistoty v environmentálním sektoru - souhrn z komplexní studie .....	61
<b>Závěry a doporučení</b> .....	64
<b>Příloha - Odkazy a doporučená literatura</b> .....	65

## Úvod

Zpráva „*Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation*“, je v pořadí již třetí technickou zprávou EUROLAB o nejistotách měření v kvantitativním zkoušení. První v řadě je zpráva *Technical Report No.1/2002 – „Measurement uncertainty in testing“*, která je úvodním pojednáním o problematice nejistot měření a byla nedávno doplněna komplexním technickým pokynem pro zkušenější uživatele - TR 1/2006 „*Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results.*“ Společným rysem těchto dokumentů je použití „empirických přístupů“ pro vyhodnocování nejistot jako alternativy k přístupu modelováním a poskytnutí návodů v tomto směru. Používání těchto alternativních přístupů se pozoruhodně rozšiřuje a jsou stále více uznávány. Tento dokument se proto zaměřuje na posouzení a porovnávání současně známých přístupů k vyhodnocení nejistot měření u zkoušek s kvantitativními výsledky a uvádí některé příklady.

Po více než deseti letech od prvního vydání dokumentu „*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*“ (GUM) - Pokyn pro vyjádření nejistoty měření - je tento pokyn všeobecně pokládán ve zkušebnictví za zásadní dokument pro oblast nejistot měření. Termín nejistota měření je obecně přijatý a používán u všech druhů kvantitativních výsledků zkoušek a zásady stanovené v GUM jsou plně akceptovány. Tyto zásady stanoví, že:

- vyhodnocení nejistoty je komplexní a zahrnuje všechny významné zdroje chyb měření;
- s nejistotami, pocházejícími jak z náhodných, tak systematických jevů, se zachází rovnocenně, tzn., jsou vyjádřeny a kombinovány jako rozptyly přiřazených rozdělení pravděpodobností;
- statistické vyhodnocení měření způsobem A a techniky založené na dalších údajích a informacích (způsob B), jsou uznávány a používány jako rovnocenné a platné nástroje;
- nejistoty konečných výsledků, jsou vyjádřeny buď jako směrodatná odchylka, resp. standardní nejistota, nebo jako násobky směrodatné odchylky – rozšířená nejistota se specifikovaným koeficientem rozšíření.

Přesto z hlediska postupů vyhodnocení nejistot kvantitativních výsledků zkoušek je GUM často kritizován jako neaplikovatelný. Tento dojem je vyvolán tím, že GUM téměř výlučně pracuje právě s jediným přístupem k vyhodnocení nejistoty měření - přístupem modelováním, který je založený na komplexním matematickém modelu postupu měření, kde každý příspěvek nejistoty je spojen s určitou vstupní veličinou, příspěvky nejistoty se vyhodnocují jednotlivě a sdružují se jako rozptyly. Proto je tento způsob vyhodnocení nejistoty měření často chybně prezentován jako "GUM přístup". Přestože zásady GUM umožňují různorodost přístupů, je tato skutečnost zakryta množstvím různých dokumentů a přednášek, zdůrazňujících "přístup modelováním" jako nové paradigma pro zabezpečování kvality měření. Alternativní „empirické přístupy“ se dočkaly odpovídající pozornosti teprve nedávno. Jsou založeny na zkoumání celkové výkonnosti metody rozvrženého a uskutečňovaného tak, aby zahrnulo vlivy z tolika zdrojů nejistoty, jak jen to je možné. Typickými údaji používanými u těchto přístupů jsou preciznost a vychýlení, získávané z výstupů vnitrolaboratorních validací, řízení kvality, mezilaboratorních validací zkušebních metod nebo ze zkoušení způsobilosti (PT).

Takové přístupy jsou plně v souladu s GUM za předpokladu, že jsou akceptovány zásady GUM. S ohledem na první zásadu, uvedenou pod první odrážkou výše, jsou základní požadavky pro jakékoliv platné vyhodnocení nejistoty:

- jasná definice měřené veličiny,
- vyčerpávající specifikace měřicí metody (postupu) a měřených položek,
- vyčerpávající analýza všech zdrojů, které mají vliv na výsledek měření.

Vyčerpávající výčet podstatných zdrojů nejistot se dá získat použitím různých přístupů vyhodnocení nejistot od výpočtu vstupních nejistot a jejich sloučení až po souborné stanovení, např. použitím směrodatné odchylky reprodukovatelnosti standardního zkušební postupu. Zacházení s informacemi o nejistotě měření vyžaduje věnovat odpovídající pozornost rozsahu platnosti a formě příslušných údajů. Například výsledky vyhodnocení nejistoty měření získané použitím empirického přístupu se vztahují k typické výkonnosti daného zkušební postupu pro specifikované zkušební položky, zatímco odhad nejistoty měření získaný přístupem modelováním se nejčastěji vztahuje k výsledkům jednotlivých měření.

Pro získání jistoty, že jsou zahrnuty všechny zásadní zdroje nejistot, jsou užitečnými nástroji modely chyb, které se rozpracovaly v různých oblastech zkoušení, např.:

- hierarchická schémata třídění chyb měření na chybu opakovatelnosti – vychýlení v kole (cyklu), vychýlení laboratoře, vychýlení metody - (žebříček chyb), poskytující základ pro definování a vyhodnocení rozličných výkonnostních charakteristik používaných metod: směrodatné odchylky opakovatelnosti, směrodatné odchylky mezilehlé preciznosti, směrodatné odchylky reprodukovatelnosti a odhadu vychýlení (ISO 5725 a Thompson 2000, odkaz v bodě 1.2.2);
- schémata, kde chyby měření jsou přiřazeny různým částem měřicího systému, např. zkoušené položce, měřicímu přístroji, obsluze, postupu, prostředí (viz např. Analýzy měřicích systémů - odkaz [14] v Příloze).

Co se týká empirického přístupu k vyhodnocení nejistoty, je používání směrodatné odchylky reprodukovatelnosti, získané z mezilaboratorní validace metody, již pevně stanoveno (viz ISO/TS 21748:2005). Používání údajů z vlastní laboratoře, jako jsou údaje z interní validace zkušebních metod a řízení kvality laboratoře, je také všeobecně uznáváno jako platný přístup. Pokud se jedná o používání údajů ze zkoušení způsobilosti laboratoře (*PT*), byly již některé návrhy využití těchto údajů publikovány, ale tento přístup je stále předmětem diskuze.

Ať se použije jakýkoliv přístup, je vyhodnocení nejistoty obtížná úloha náchylná k chybám. Několik studií prokázalo, že nejistota měření se často podhodnocuje. U přístupu modelováním mohou např. hlavní příspěvky nejistoty chybět, vstupující nejistoty mohou být špatně odhadnuty a korelace přehlédnuta. Při empirickém přístupu při odhadu směrodatné odchylky reprodukovatelnosti (v rámci mezilaboratorní validace anebo validace v laboratoři) mohou chybět významné vlivy, které nebyly zahrnuty do experimentální metody sledování výkonnosti zkušební postupu např. různé varianty zkoušených položek nebo změny podmínek zkoušky. Proto je kritickou otázkou extrapolace ze specifických podmínek prošetřování výkonnosti zkoušky. Při současně existujícím nedostatku možných srovnání a spolehlivosti vyhodnocení nejistoty ve zkušebnictví je cestou kupředu porovnávání výpočtů a vyhodnocení nejistot podle různých přístupů. Cílem takového srovnávání, kromě porovnání hodnot, by mělo být zjištění, že zahrnuté vlivy nejistot dosažených kterýmkoliv z přístupů jsou víceméně shodné, nebo naopak zjištění, že existují významné rozdíly a proč. Taková porovnání příslušných údajů a zdrojů nejsou v žádném případě jednoduchou záležitostí např. u různých používaných charakteristik výkonnosti nebo vlivů systematického či náhodného charakteru a je potřeba, aby existovalo doporučení, abychom se vyvarovali srovnávání nesrovnatelného („hrušek s jablky“).

**Kapitola 1** tohoto dokumentu uvádí přehled současných přístupů pro vyhodnocení nejistoty:

- (i) přístupu modelováním,
- (ii) přístupu jednotlivé laboratoře s využitím údajů z interní validace,

(iii) přístupu využívajícím údaje z mezilaboratorní validace,  
(iv) přístupu využívajícím údaje ze zkoušení způsobilosti.

Tato kapitola také obsahuje část věnovanou diskuzi a porovnávání údajů o nejistotě získaných různými přístupy. Přístupy zmíněné výše (i) - (iii) jsou dobře rozpracovány v publikovaných dokumentech a příručkách. Přístup (iv) je stále ještě předmětem debat a autoritativních pojednání je málo.

**Kapitola 2** proto uvádí úplný popis přístupu využívajícího údaje ze zkoušení způsobilosti podle (iv).

**Kapitola 3** je věnována technickým otázkám spojeným se srovnáváním, validováním a přezkoumáváním odhadů nejistoty.

**Kapitola 4** tvoří jádro této zprávy a uvádí 10 příkladů, které jsou případovými studii z různých oblastí zkoušení, kde se používají různé přístupy k vyhodnocení závažných nejistot a takto získané výsledky se porovnávají.

**Závěry a doporučení** doplňují základní součást tohoto dokumentu.

**Příloha** obsahuje souhrn vybraných norem, pokynů, publikací a webových adres souvisejících s problematikou nejistoty měření.

## Kapitola 1: Přehled vyhodnocení nejistot

*Tato kapitola poskytuje přehled současných hlavních přístupů k vyhodnocení nejistot: přístupu modelováním, přístupu využívajícího údajů z vnitrolaboratorní validace, přístupu využívajícího údajů z mezilaboratorní validace a přístupu využívajícího údajů ze zkoušení způsobilosti (PT). Kapitola také obsahuje diskuzi o porovnávání údajů o nejistotě, které byly získány různými přístupy.*

### 1.1 PŘÍSTUPY K VYHODNOCENÍ NEJISTOT

#### 1.1.1 Ucelený popis nejistoty měření

Pojem nejistota měření a základní principy definuje dokument GUM, který se opírá o platnou teorii a poskytuje ucelenou a použitelnou metodu vyhodnocení nejistoty měření.

- Základní představa: pojem a definice nejistoty měření.
- Doporučení: vyjádření ve tvaru standardní nejistoty; kombinace standardních nejistot; rovnocenné přijetí vyhodnocení způsobem A a způsobem B; zacházení se stupni volnosti a rozšířenou nejistotou.
- Postup vyhodnocení: podrobný postup vyhodnocení, který je platný pro ty případy, kde může být stanovena úplná rovnice měření a kde nejistoty jsou malé ve vztahu k příslušným hodnotám.

Pro konzistentnost je třeba přijmout názvosloví základních pojmů a následná doporučení. Postup navržený v GUM (v kap. 8: Postup pro vyhodnocení a vyjádření nejistoty) je přece jen pouze jedním z několika možných přístupů vyhodnocení nejistoty. Další důležité a rovnocenně platné přístupy zahrnují např. simulaci Monte Carlo (odkaz [11] v Příloze) a empirické přístupy založené na vnitrolaboratorních a mezilaboratorních sledováních výkonnosti metod zkoušek. Metoda Monte Carlo je zvláště důležitá tam, kde model není diferencovatelný, je-li model je silně nelineární nebo kde distribuce se výrazně liší od normální. Empirické přístupy, které zahrnují mezilaboratorní porovnávání a přezkoumání metody validací, jsou zvláště vhodné tam, kde není možné u měřených ovlivňujících veličin snadno stanovit hlavní příspěvky nejistot modelováním a kde mnoho laboratoří používá v podstatě stejné měřicí metody a vybavení.

Norma ISO/IEC 17025 proto odkazuje na ISO 5725, právě tak jako na již zmíněný GUM, při požadavcích na vyhodnocení nejistot s vazbou na zkušební laboratoře. Je ale důležité udržet konzistentnost s pojmy a doporučeními uvedenými v GUM. Pečlivá aplikace rozdílných přístupů může však zabezpečit, aby všechny odlišné přístupy uvedené v této publikaci zůstaly ve shodě se základnímu principy GUM.

#### 1.1.2 Klasifikace různých přístupů

Obrázek 1 ukazuje vhodné třídění přístupů vyhodnocení nejistoty. Toto třídění vychází z rozdílů přístupu k vyhodnocení nejistoty prováděného samotnou laboratoří a hodnocením nejistoty založeném na spolupráci více laboratoří - mezilaboratorní přístup.

Vnitrolaboratorní přístup se pak dále dělí na:

- postup s použitím modelování; tedy na základě rovnice reprezentující kvantitativní vztah mezi měřenou veličinou a všemi ostatními vstupujícími veličinami, na kterých závisí;
- postup s použitím údajů z vnitrolaboratorní validace.

Mezilaboratorní přístup se dělí na:

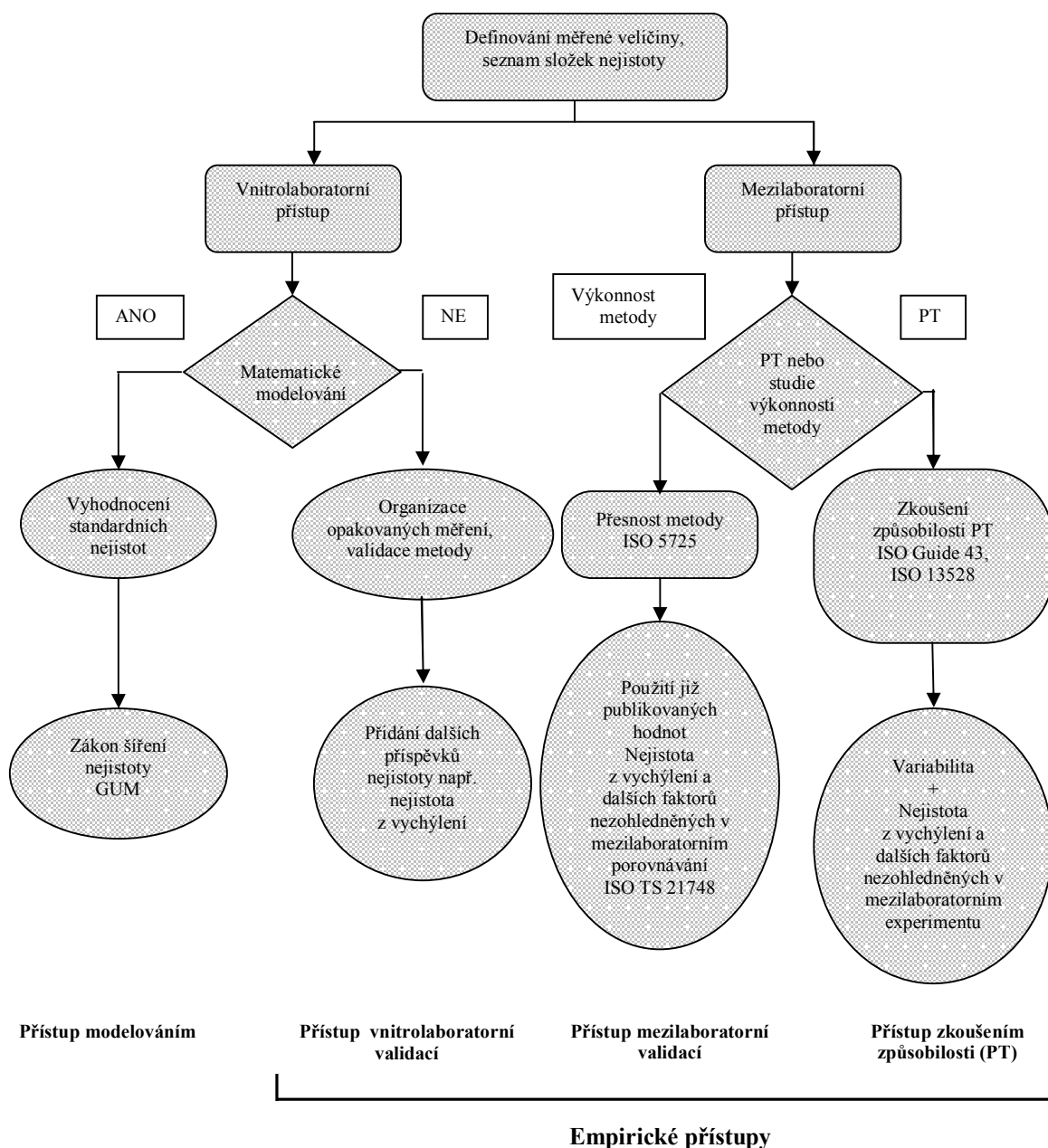
- postup s použitím dat z mezilaboratorních zkoumání výkonnosti metod (např. podle ISO 5725)
- postup s využitím údajů z mezilaboratorních zkoušení způsobilosti (PT).



Tento systém třídění bude používán i dále v této zprávě.

Je nutné poznamenat, že validace a mezilaboratorní přístupy používají statistické modely jako nezbytný nástroj analýzy údajů, které mohou být také označovány matematickými modely. Pro vyjasnění uvádíme, že pro účel tohoto dokumentu bude používán termín „matematický model“ pouze pro přístup modelování k vyhodnocení nejistoty a pro ostatní případy bude používán termín „statistický model“.

**Obr. 1: Schematické znázornění volby přístupu k vyhodnocení nejistoty**



### 1.1.3 Společné body pro rozdílné přístupy

Při použití kteréhokoliv přístupu pro odhad nejistoty jsou vždy důležité následující body:

- jasně a jednoznačně definovat měřenou veličinu nebo charakteristiku, která má být měřena, analyzována nebo zkoušena;
- provést pečlivý rozbor postupu měření nebo zkoušky za účelem identifikace nejdůležitějších složek nejistoty a přezkoumat, zda jsou vzaty v úvahu při aplikaci zákona o šíření nejistoty, nebo zda jsou aktivní při opakovaných sledováních při vyhodnocení opakovatelnosti a reprodukovatelnosti, nebo zda jsou zahrnuty v mezilaboratorních sledováních. Je také důležité připustit, že v některých případech není možné stanovit jednotlivé složky nejistoty. Příznačné pak je, že vyhodnocení nejistoty modelováním vede k nižší nejistotě než jsou výchytky pozorované při mezilaboratorních porovnáváních.

Tam, kde je prováděno vzorkování, je důležité rovněž jasně měřenou veličinu definovat. Například požadujeme-li informace, které souvisejí se zkoušenou položkou, která je přinášena do laboratoře k analýze, nebo je potřebná informace, která se týká várky (vzorkovaného objektu). Je zřejmé, že nejistota bude v obou případech odlišná; tam kde se vyvozují závěry o vzorkovaném objektu, budou důležité především vlivy odběrů vzorků, které jsou často příčinou daleko větších nejistot než nejistoty spojené s vlastním měřením zkušební položky v laboratoři.

### 1.1.4 Prezentace čtyř přístupů

#### **(A) Přístup modelováním**

Přístup pro vyhodnocení nejistoty modelováním je obsáhle a srozumitelně popsán v kap. 8 GUM. Tento postup je založen na výpočetním modelu, který vyjadřuje vzájemný vztah všech veličin významně ovlivňujících hodnotu měřené veličiny. Předpokládá se, že do modelu se začlení korekce aby se zahrnuly rozpoznané a podstatné systematické vlivy. Použití zákona o šíření nejistoty umožní tak vyhodnocení kombinované nejistoty výsledku. Přístup závisí na parciálních derivacích pro každou ovlivňující veličinu, odvislých buď od rovnice pro daný výsledek, anebo pokud je ve tvaru algoritmickém, na numerickém diferencování. Modelování postupu měření může být neuskutečnitelné z ekonomických nebo jiných důvodů. V takových případech může být použito alternativního přístupu.

Tam, kde jsou předpoklady pro jeho použití, je modelování poměrně úsporné ve srovnání s rozsáhlou experimentální studií zahrnující opakování měření. Modelování je obzvláště užitečné pro vyhodnocení příspěvků referenčních hodnot nejistot do kombinované nejistoty, příslušející konečnému výsledku měření.

Je důležité pochopit, že ostatní dále uváděné přístupy jsou rovnocenné přístupu modelováním a že občas vedou k výstižnějšímu (reálnějšímu) vyhodnocení nejistoty. Tyto přístupy vycházejí z dlouhodobých praktických zkušeností a odrážejí obvyklou praxi.

#### **(B) Přístup s vnitrolaboratorní validací**

Hlavní zdroje variability výsledků měření je možné často stanovit v rámci validační studie. Odhady vychýlení, opakovatelnosti a vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti lze získat v rámci organizování experimentálních činností uvnitř laboratoře. Potřebné informace je možné také

získat z údajů řízení kvality (regulačních diagramů). V kombinaci s experimentálním zkoumáním důležitých jednotlivých vlivů poskytuje tento přístup všechny nezbytné a podstatné údaje potřebné pro vyhodnocení nejistoty.

Nejdůležitější je:

- za prvé měnit v průběhu opakování experimentu většinu ovlivňujících veličin, které mohou působit na výsledek;
- za druhé vyhodnotit vychýlení nebo pravdivost metody. Použití certifikovaných referenčních materiálů a/nebo porovnání s definitivními, resp. referenčními metodami může pomoci při vyhodnocení složky nejistoty, která má vztah k pravdivosti.

### **(C) Přístup s mezilaboratorní validací**

Hlavní zdroje variability se mohou být stanovit v mezilaboratorních studiích, jak se uvádí v ISO 5725, která uvádí odhady opakovatelnosti (směrodatná odchylka opakovatelnosti  $s_r$ ), reprodukovatelnosti (směrodatná odchylka reprodukovatelnosti  $s_R$ ) a pravdivosti metody (měřenou jako vychýlení vzhledem k známé referenční hodnotě).

Vyhodnocení nejistoty založené na údajích o preciznosti a pravdivosti získaných podle ISO 5725, je plně popsáno v ISO/TS 21748.

### **(D) Přístup s použitím údajů ze zkoušení způsobilosti**

Zkoušení způsobilosti (PT) – externí prokazování kvality (EQA), je určeno k pravidelné kontrole celkové výkonnosti laboratoře. Výsledky laboratoře získané účastí ve zkoušení způsobilosti se mohou tedy použít pro kontrolu vyhodnocené nejistoty měření, protože tato nejistota by měla být kompatibilní s rozptýlením výsledků získaných touto laboratoří v rámci více kol (cyklů) zkoušek způsobilosti.

Tento přístup může být také použit pro vyhodnocení nejistoty. Například, pokud je v rámci programu PT použita všemi účastníky stejná metoda, je směrodatná odchylka ekvivalentem pro odhad mezilaboratorní reprodukovatelnosti a se může v podstatě použít jako směrodatná odchylka reprodukovatelnosti získaná v mezilaboratorní studii (bod 1.1.3 výše). Dále mohou u více cyklů odchylky výsledků laboratoře od přiřazené hodnoty poskytnout předběžné vyhodnocení nejistoty měření příslušné laboratoře. Technická zpráva Eurolab č.1/2002 "*Measurement Uncertainty in Testing*" [3] uvádí příklad odhadu nejistoty u měření 100 mg/l síranů v odpadní vodě iontovou chromatografií z výsledků zkoušení způsobilosti a příručka Nordtest [6] poskytuje obecný přístup.

Použití odchylek jednotlivých laboratoří od přiřazených hodnot je rovněž použitelné, pokud mají laboratoře volný výběr vhodné metody.

V současnosti existuje málo návodů pro použití údajů z PT pro vyhodnocení nejistoty, tento přístup je tudíž předmětem podrobné diskuze v kapitole 2.

#### **1.1.5 Kombinování přístupů**

Velmi často je třeba použít při vyhodnocení nejistoty kombinaci různých přístupů. Například:

- laboratoř se rozhodne použít přístup modelováním, model zpravidla obsahuje členy související s náhodnými změnami (variace); takové příspěvky k nejistotě se obvykle nejlépe odhadnou použitím údajů z řízení kvality nebo jiných replikací;
- vyhodnocení nejistoty může být založeno na přístupu modelováním, který zahrnuje pouze ty vlivy, které jsou považovány dlouhodobě za systematické spolu s jediným členem zahrnujícím náhodné změny (variace) ve stejném časovém rozmezí; regulační diagram nebo jiný vnitrolaboratorní údaj reprodukovatelnosti se pak používá pro odhad příspěvku odrážejícího náhodné změny;
- použití přístupu s mezilaboratorní validací může vyžadovat použití přístupu modelováním (dodavatelem certifikovaných referenčních materiálů) pro vyhodnocení nejistoty referenční hodnoty referenčních materiálů, používaných k odhadu pravdivosti použité metody;
- často je nezbytné použít některé prvky přístupu modelováním k odhadu příspěvků nejistot, které nelze získat experimentálními variacemi. Například není obvykle možné aranžovat variace k nominálním hodnotám měřicích standardů - etalonů. Jednoduché modelování je často nejlepší cestou pro odhad příspěvku nejistot referenčních hodnot, i když obecný přístup je založen na empirických mezilaboratorních a nebo vnitrolaboratorních studiích;
- pokud měřená veličina zahrnuje i vzorkování, jsou empirické metody pravděpodobně základem pro odhad příspěvku variability vzorkování k nejistotě, bez ohledu zda je konečný postup měření zkoumán modelováním nebo empirickými metodami.

Obecně lze konstatovat, že většina praktických stanovení nejistoty zahrnuje prvky jak přístupu modelováním, tak i prvky empirických přístupů.

## Odkazy

Následující tabulka shrnuje odkazy na normy, pokyny a směrnice pojednávající o různých přístupech, Tyto dokumenty jsou zde uvedeny pod stejným číslem odkazu (sloupec Odkaz) jako v Příloze. Další kolonky uvádějí, kterým z přístupů pro vyhodnocení nejistoty se dokument zabývá.

Dokument	Odkaz	Obecně	Modelování	Jednotlivá laboratoř	Mezilaboratorní	PT
ISO (1993/1995), <i>Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)</i>	1	X	X			
EURACHEM / CITAC (2000), <i>Quantifying uncertainty in analytical measurement</i> , 2 <sup>nd</sup> edition	2	X	X	X		
EUROLAB Technical Report No. 1/2002, <i>Measurement Uncertainty in Testing</i>	3	X				
EUROLAB Technical Report No. 1/2006, <i>Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results</i>	4	X	X	X		X
EA 4/16 (2004), <i>Guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing</i>	5	X	X	X	X	X
NORDTEST Technical Report 537 (2003), <i>Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories</i>	6			X	X	X
EA-4/02 (1999), <i>Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration</i>	7		X			
ISO 5725 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results (6 parts)	8				X	
ISO 5725-3 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method	8			X		
ISO/TS 21748 <i>Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation</i>	9				X	
AFNOR FD X 07-021, <i>Fundamental standards – Metrology and statistical applications – Aid in the procedure for estimating and using uncertainty in measurements and test results</i>	10		X		X	
Supplement No. 1 to the GUM, <i>Propagation of distributions using a Monte Carlo method</i> (publication expected 2007)	11		X			
ISO 13528 <i>Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison</i>	12					X
ISO/TS 21749 <i>Measurement uncertainty for metrological applications – Repeated measurements and nested experiments</i>	13			X		

## 1.2 ÚDAJE NEJISTOT ZÍSKANÉ RŮZNÝMI PŘÍSTUPY

Vyhodnocení nejistoty měření s použitím modelování, jak je popsáno v GUM, bylo navrženo aby poskytovalo odhad nejistoty výsledku měření ve formě kombinované standardní nejistoty, tzn., že směrodatná odchylka zahrnuje všechny vlivy mající dopad na výsledky měření – a to jak náhodné, tak systematické. Vynásobením příslušným koeficientem rozšíření, který je nejčastěji  $k = 2,0$  pro údaje s přibližně normální distribucí, poskytne rozšířenou nejistotu, která může být použita k vytvoření 95% intervalu pokrytí (analogie konfidenčního intervalu). Ve smyslu zásad GUM je vyhodnocení nejistoty měření platné pro určený (specifikovaný) výsledek měření a představa výkonnostních charakteristik metody, stanovených v průběhu validace metody a sledovaných v rámci řízení kvality není v metrologii příliš zakořeněna.

Výsledky vyhodnocení nejistoty měření získané použitím empirických přístupů mají často rozdílný rozsah, obvykle se vztahují ke specifikovanému postupu zkoušky spíše než ke specifikovanému výsledku měření. Forma údajů - obvykle se oddělují odhady preciznosti a vychýlení - se také liší od jednoho přístupu k druhému. Zacházení s údaji o nejistotě, získanými použitím různých přístupů, proto vyžaduje některé základní informace, které se týkají rozsahu a formy výstupů získaných z různých přístupů vyhodnocení nejistoty měření.

### 1.2.1 Přístup modelováním

#### **Forma údajů o nejistotě**

Typickým výstupem přístupu modelováním je "bilance nejistot", která je souhrnem vyhodnocení kombinované standardní nejistoty výsledku měření a vyplývá z nejistot přisuzovaných rozličným údajům (měřeným a ostatním), použitým při vyhodnocení měření. Bilance nejistot zahrnuje údaje pro každou takovou vstupní veličinu a údaj vlastního výsledku měření, jak je patrné z následujícího

Vstupní veličiny	Výsledek měření
hodnota $x_i$	hodnota $y$
standardní nejistota $u(x_i)$	(kombinovaná) standardní nejistota $u(y)$
součinitel citlivosti $c_i = (\partial y / \partial x_i)$	koeficient rozšíření $k$
příspěvek nejistoty $u_i(y) = c_i \times u(x_i)$	rozšířená nejistota $U(y) = k \times u(y)$

Nepovinné údaje mohou zahrnovat nebo se týkat stupňů volnosti použitého rozdělení, proporcí příspěvků nejistoty a dalších.

Pokud není mezi vstupní veličiny zahrnuta korelace, je standardní nejistota  $u(y)$  dána jako odmocnina součtu čtverců jednotlivých příspěvků nejistot  $u_i$ .

$$(1.1) \quad u(y) = \sqrt{\sum u_i^2(y)}$$

Pro bilanci nejistoty jsou standardně používány nejistoty v absolutní hodnotě. Konverze na relativní nejistoty je vždy možná, ale vyžaduje odpovídající pozornost (jiné součinitele citlivosti).

#### **Rozsah údajů nejistoty**

Bilance nejistoty odpovídá specifikovanému měření. Ale algoritmus pro bilanci nejistoty se vztahuje na všechna měření daného měřicího systému a postupů použitých pro srovnatelné zkušební položky. Pro jakékoliv nové měření se (kombinovaná) nejistota měření  $u(y)$  získá dosazením vstupních údajů  $x_i$  a  $u(x_i)$  tohoto měření do algoritmu, který pak poskytne  $y$  a

$u(y)$ . Pokud jsou však vstupní údaje podobné těm z předchozího měření, pak standardní nejistota  $u(y)$  bude přibližně stejná jako předtím.

Je samozřejmě prospěšné, že bilance nejistoty poskytuje informace o relativní velikosti jednotlivých příspěvků nejistoty. Tyto informace jsou obzvláště užitečné pro případné zlepšování měřících postupů.

## 1.2.2 Přístup validací v jednotlivé laboratoři

### **Forma údajů nejistoty**

Základem tohoto přístupu je sloučení vyhodnocení nejistoty z odhadů preciznosti a z odhadů vychýlení, přičemž:

$$\text{nejistota měření} = \text{vnitrolaboratorní reprodukovatelnost} + \text{nejistota vychýlení}$$

*přesnost měření = preciznost + pravdivost*

Nejistota měření se odhadne jako odmocnina ze součtu čtverců směrodatné odchylky  $s$ , charakterizující (ne)preciznost měření, a odhadu vychýlení  $b$ , který charakterizuje vychýlení měření. Standardní nejistota  $u$  je pak vyjádřena rovnicí

$$(1.2) \quad u = \sqrt{s^2 + b^2}$$

Předpokládá se, že při zjišťování vychýlení měření a jsou přijata nápravná opatření, aby se odstranilo anebo alespoň redukovalo vychýlení v co největším možném rozsahu. Odhad nejistoty zahrnuje možné vychýlení, které zbývá po provedené korekci. V praxi se často stává, že je zjištěno významné vychýlení, ale není dostatek údajů pro spolehlivé vyvození korekce. Příkladně je pochybné, zda jednoduchá korekce, založená na měřeních jednoho standardu, je použitelná pro celý rozsah měření. Pak by se měla provádět dodatečná měření s dalšími měřicími standardy, aby se na odpovídající úrovni charakterizovalo vychýlení. Pokud to není možné anebo účelné, pak je pragmatickou alternativou zvýšit příslušnou nejistotu vychýlení namísto snahy o provedení jakékoliv korekce.

Poznámka: zdá se, že GUM spíše odrazuje od tohoto postupu svým následujícím stanoviskem k bodu 6.3.1:

„Občas je možné zjistit, že známá korekce systematického vlivu se neaplikuje u uváděného výsledku měření, ale namísto toho je snaha zahrnout tento vliv rozšířením „nejistoty“ připisované výsledku. Tomu bychom se měli vyhýbat; pouze za velmi zvláštních okolností by korekce na známé významné systémové vlivy neměla být uplatněna ve výsledku měření. Vyhodnocení nejistoty výsledku měření se nemá zaměřovat s přiřazením meze jistoty nějaké veličiny“. Při zvažování tohoto doporučení se jeví jako klíčová fráze „známá korekce“. Samozřejmě, že systematické vlivy (tj. vychýlení), které byly skutečně charakterizovány použitelnou a známou korekcí, by měly být korigovány, pokud to není spojeno s nepřijatelnými náklady. V praxi to ale budou výlohy na zjištění „známé korekce“ spíše než její používání, které budou bránit její aplikaci. Pak je mnohem lepší použít navýšení nejistoty měření, které by odpovídalo významnému vychýlení, než uplatnit pochybnou korekci, nebo dokonce vychýlení zcela ignorovat.

Zacházení s nekorigovaným vychýlením je diskutabilní a vyžaduje kvalifikované posouzení. Byla již navržena řada různých přístupů, ale dosud se nenabízí žádný obecně přijatelný postup.

### **Údaje o preciznosti**

Preciznost postupu měření je ověřována v průběhu validace metody sledováním v rámci řízení kvality a kvantifikována směrodatnými odchylkami získanými z opakovaných měření příslušných zkušebních položek. V závislosti na podmínkách opakování měření se získají dvě různé směrodatné odchylky:

- $s_{rw}$  směrodatná odchylka opakovatelnosti v samotné laboratoři, získaná za podmínek opakovatelnosti: stejná obsluha (operátor), stejné zařízení, opakování v krátkém časovém intervalu.
- $s_{Rw}$  směrodatná odchylka vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti, získaná v samotné laboratoři za podmínek reprodukovatelnosti (často nazývaných jako „mezilehlé

podmínky“): různá obsluha (pokud je to možné), různé zařízení (pokud je to možné), opakování v dlouhém časovém intervalu.

Pro odhad nejistoty měření bude použita směrodatná odchylka vnitrolaboratorní reprodukovatelnosti laboratoře  $s_{RW}$ . Směrodatná odchylka opakovatelnosti  $s_w$  není běžně vhodná pro odhad nejistoty, protože nepočítá s některými hlavními příspěvky nejistoty.

Často existují různá údaje reprodukovatelnosti, získané z rozdílných sérií měření. Pak by tyto údaje měly být porovnány a sdruženy do společného odhadu preciznosti  $s_{RW}$ , nejlépe jako funkce úrovně měřené veličiny.

### **Údaje o vychýlení**

Je samozřejmé, že vychýlení měření je eliminováno v co největším možném rozsahu. Zbylé vychýlení je předmětem zkoumání v průběhu validace metody, sledováno v rámci řízení kvality a vyčísleno jako odchylka výsledků měření příslušných zkušebních položek od odpovídajících referenčních hodnot. Nejčastěji se pro tento účel používají referenční materiály, ale jako alternativa mohou být použity referenční postupy měření. Typickým údajem ze zkoumání a kontroly vychýlení je  $\Delta$  - střední odchylka výsledků opakovaných měření od příslušné referenční hodnoty;

Kromě toho by měl být znám odhad nejistoty pro referenční hodnotu  $u_{ref}$ .

Příspěvek vychýlení  $b$  k nejistotě měření získáme ze střední odchylky, nejistoty referenční hodnoty a (ne)preciznosti střední hodnoty opakovaných měření při zjištění vychýlení:

$$(1.3) \quad b = \sqrt{\Delta^2 + u_{ref}^2 + \frac{s^2}{n}}$$

Zde je nutné poznamenat, že směrodatná odchylka v rovnici (1.3), odpovídající variabilitě měření provedených pro vyšetření vychýlení, nemusí být stejná jako směrodatná odchylka v rovnici (1.2). S vyšším počtem opakovaných měření může být hodnota zlomku  $s^2/n$  z rovnice (1.3) zanedbatelná.

Často jsou k dispozici různé údaje vychýlení získané z různých sérií měření. Pak by se tyto údaje měly porovnat sdružit do společného odhadu nejistoty vychýlení, nejlépe jako funkce úrovně (hladiny) měřené veličiny. V případě absence vnitrolaboratorního sledování vychýlení je možné použít vychýlení stanovené pomocí PT přístupu (čl. 1.2.4, kap. 2). V tomto případě údaje odhadu vychýlení pochází z údajů PT (odchylka výsledků laboratoře od přiřazené hodnoty), zatímco vnitrolaboratorní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti laboratoře je použita jako odhad preciznosti.

Jestliže odhad vychýlení není dostupný vůbec, spočívá pragmatický přístup v použití hrubého odhadu, a to násobku vnitrolaboratorní směrodatné odchylky laboratoře empirickým koeficientem. Například pro oblast chemie byly publikovány průměrné proporce mezi různými vnitrolaboratorními a mezilaboratorními údaji preciznosti - žebříček chyb (T. Thompson "Towards a unified model of errors in analytical measurement"). Vzhledem k tomu, že tento koeficient je v těchto studiích nalezen obvykle rovný dvěma, může se pak  $u = 2 s_{RW}$  použít jako předběžný odhad nejistoty měření v případě absence údajů o vychýlení.

### **Rozsah působnosti údajů nejistoty**

Odhady nejistoty preciznosti a vychýlení získané přístupem s vnitrolaboratorní validací zahrnují všechny vlivy ovlivňující měření, které by se mohly vyskytovat za normálních podmínek postupu měření. Proto za předpokladu, že měření jsou pod statistickou kontrolou, je odhad nejistoty získaný použitím tohoto přístupu použitelný pro všechna měření v rozsahu daného postupu měření. Rozsah použití odhadu nejistoty je vymezen rozsahem validační studie a průběžného řízení kvality. Proto by tato zkoumání měla zahrnovat variace



odpovídající deklarovanému rozsahu, např. různé úrovně měřené veličiny a různé druhy zkoušených položek.

### 1.2.3 Přístup s mezilaboratorní validací

#### **Forma údajů nejistoty**

U standardních zkušebních postupů se pravdivost a preciznost obvykle určují mezilaboratorním porovnáním (ISO 5725-2). Hlavními ukazateli získávanými z těchto studií jsou:

- $s_r$  směrodatná odchylka opakovatelnosti
- $s_R$  mezilaboratorní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti

Pro účely odhadu nejistoty měření bude použita  $s_R$ . Ukazatel směrodatné odchylky opakovatelnosti  $s_r$  není běžně vhodný jako odhad nejistoty, protože nezahrnuje závažné příspěvky nejistoty.

Často jsou údaje o preciznosti stanovovány pro různé úrovně příslušné veličiny a interpolace těchto údajů mezi různé úrovně je předmětem jejich specifikace.

Když jsou k dispozici vhodné referenční zkušební objekty, může mezilaboratorní validace také obsahovat sledování vychýlení. Nicméně mezilaboratorní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti již zahrnuje systematické vlivy prostřednictvím rozmanitých způsobů výkonu činností v zapojených laboratořích (vychýlení laboratoře), pak bude taková studie postihovat pouze vychýlení metody. Nejčastěji není vychýlení metody podstatné nebo závažné a není specifikováno jako samostatná výkonnostní charakteristika.

Proto odhad standardní nejistoty  $u$  z mezilaboratorní validace je

$$(1.4) \quad u = s_R$$

#### **Rozsah působnosti údajů nejistoty**

Studie mezilaboratorní validace standardních zkušebních postupů jsou navrženy pro získávání odhadu preciznosti a vychýlení, které se projevují při provádění zkušebních postupů prováděných laboratořemi mající zkušenosti a řádné řízení kvality. Proto mohou být tyto údaje v podstatě využity každou zkušební laboratoří. Mezinárodní technická specifikace ISO/TS 21748 - Pokyn pro použití odhadu opakovatelnosti, reprodukovatelnosti a přesnosti pro odhad nejistoty měření - určuje přesné podmínky, podle kterých může laboratoř použít směrodatnou odchylku reprodukovatelnosti  $s_R$ , přiřazenou standardnímu zkušebnímu postupu jako odhad nejistoty měření výsledků, získaných použitím tohoto postupu. V podstatě tedy musí laboratoř prokázat:

- a) že zkoušky jsou prováděny ve shodě se standardním postupem a především
- b) že podmínky měření a zkoušené položky jsou shodné s těmi, které byly při mezilaboratorním porovnání, a
- c) že pro zavedení tohoto zkušebního postupu jsou pravdivost a preciznost slučitelné s údaji mezilaboratorního porovnání.

Požadavek c) znamená, že laboratoř musí kontrolovat svoji pravdivost a preciznost (viz 1.2.2) na slučitelnost  $s_r$  a  $s_R$  s mezilaboratorními údaji.

Směrodatná odchylka reprodukovatelnosti  $s_R$  je použitelná pro všechna měření v rámci rozsahu standardního postupu za předpokladu, že měření jsou pod statistickou kontrolou.

Užití mimo zmíněný rozsah, např. když se zkušební podmínky nebo předměty zkoušek podstatně odchylojí od těch, které byly součástí mezilaboratorní validace, znamená že se musí být vliv těchto odchylek odhadnout a přidružit k směrodatné odchylce reprodukovatelnosti. Pro tento účel se použije následující vztah

$$(1.5) \quad u = \sqrt{s_R^2 + \sum u_{další}^2}$$

#### 1.2.4 Přístup využívající údaje ze zkoušení způsobilosti

Jestliže se laboratoř úspěšně účastnila mezilaboratorního zkoušení způsobilosti, může využít výsledky zkoušení způsobilosti k odhadu nejistoty měření používaného postupu měření. Kapitola 2 poskytuje úplný popis jak postupovat. Proto se zde omezíme jen na krátký souhrn. Alternativně zkoušení způsobilosti poskytuje možnost kontroly odhadu nejistoty měření získaného jinak.

##### **Forma údajů nejistoty**

Při zkoušení způsobilosti měří každá ze zúčastněných laboratoří předepsanou kvantitu (nebo několik předepsaných kvantit) na přijatém vzorku nebo preparátu a odevzdává výsledky organizátorovi. Na oplátku dostane laboratoř výsledek - skóre, vycházející z odchylky jejich výsledků od přiřazené hodnoty, např. z-skóre  $z = (x - x_{ass}) / \sigma_{PT}$ , kde  $x$  je výsledek předložený laboratoří,  $x_{ass}$  je daná hodnota PT vzorku a  $\sigma_{PT}$  je směrodatná odchylka pro hodnocení způsobilosti. Spíše než skóre může být pro odhad nejistoty používána odchylka  $\Delta = (x - x_{ass})$  jako odhad vychýlení, obdobně jako u přístupu s vnitrolaboratorní validací, kde odchylka  $\Delta = (x - x_{ref})$  získané z referenčních vzorků, jsou používány k odhadu příspěvku vychýlení k nejistotě měření. Analogicky s postupem pro vnitrolaboratorní validaci (čl. 1.2.2), může být nejistota měření odhadnuta jako odmocnina součtu čtverců směrodatné odchylky  $s$ , charakterizující preciznost měření a odhadu vychýlení měření  $b$  podle následující rovnice

$$(1.6) \quad u = \sqrt{s^2 + b^2}$$

V nejjednodušším případě, kde je k dispozici jednotlivý výsledek PT, může být počáteční odhad nejistoty vytvořen ze zjištěné odchylky a vnitrolaboratorní preciznosti; další zlepšení se pak může být provést na základě dalších údajů z PT.

##### **Údaje preciznosti**

Pro účely počátečního odhadu nejistoty měření s použitím údajů ze zkoušení způsobilosti, se může použít vnitrolaboratorní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti  $s_{RW}$ , získaná při validaci postupu měření v laboratoři (viz čl. 1.2.2). Směrodatná odchylka, získaná výlučně z výsledků opakovaných měření vzorku PT, není normálně vhodná k odhadu nejistoty, protože nezahrnuje významné příspěvky nejistoty.

##### **Údaje k vychýlení**

Typickým údajem získaným účastí na zkoušení způsobilosti (PT) je

- $\Delta$  odchylka výsledku laboratoře (nebo průměru z několika výsledků získaných opakovanými měřeními) od hodnoty přiřazené PT vzorku.

K tomu ještě by měl být k dispozici odhad nejistoty  $u_{ass}$  pro zmíněnou přiřazenou hodnotu.

Příspěvek vychýlení  $b$  k nejistotě měření je získáván z odchylky  $\Delta$  - nejistoty přiřazené hodnoty a preciznosti měření PT vzorku:

$$(1.7) \quad b = \sqrt{\Delta^2 + u_{ass}^2 + \frac{s^2}{n}}$$

Rovnice (1.7) odpovídá případu, kde výsledek laboratoře je průměrnou hodnotou z  $n$  opakovaných měření. Směrodatná odchylka se získá z těchto opakování, ale je také možné použít vnitrolaboratorní směrodatnou odchylku reprodukovatelnosti  $s_{RW}$ .

Jestliže jsou dostupné výsledky z několika kol zkoušení způsobilosti, měly by se odhady nejistoty pro vychýlení, získané v jednotlivých okruzích (pokud jsou slučitelné), porovnat a sdružit, pokud jsou srovnatelné, jako střední kvadrát na absolutním nebo relativním základu.

### ***Rozsah působnosti údajů nejistoty***

Použitím přístupu na základě zkoušení způsobilosti jsou z rozdílných sledování získány dvě základní složky nejistoty měření: preciznost je stanovena metodou vnitrolaboratorní validace, zatímco vychýlení je stanoveno z výsledků zkoušení způsobilosti.

Často má odhad vychýlení získaný z jednoho PT omezenou působnost a to se přenáší na celý takto získaný odhad nejistoty. Pokud jsou k dispozici výsledky z několika kol zkoušek způsobilosti pokrývajících širší rozsah měření a širší paletu zkoušených položek, rozsah působnosti odhadu nejistoty získaného tímto způsobem se podstatně rozšíří. Další informace uvádí kap. 2.

## Kapitola 2 : Použití údajů z PT pro vyhodnocení nejistot měření

Tato kapitola popisuje použití údajů z PT jednak pro hodnocení celkové způsobilosti laboratoře a dále pro odhad vychýlení jednotlivé laboratoře a jejich použití pro vyhodnocení nejistoty měření. Použití údajů z PT jednotlivou laboratoří pro kontrolu odhadu nejistoty je popsáno v části 3.1.

### 2.1 NEDOSTATKY A VÝHODY POUŽÍVÁNÍ ÚDAJŮ Z PT NAMÍSTO REFERENČNÍCH MATERIÁLŮ

Pro odhad nejistoty měření výsledků zkoušek by bylo nejlépe mít k dispozici několik certifikovaných referenčních materiálů (CRM), které jsou obdobou zkoušených položek, tj. mají podobnou homogenitu a rozsah měřených vlastností. Z hlediska praxe je to ojedinělý případ. Údaje z PT mohou tak poskytnout užitečné další informace. Výhodou použití údajů z PT je, že při zkoušce výkonnosti laboratoře bude jednotlivá laboratoř zkoušet po celou dobu řadu dobře charakterizovaných materiálů, vybraných tak, aby odpovídaly jednotlivým oblastem měření. Mimoto mohou být zkušební vzorky použité při PT podobnější běžným zkušebním vzorkům spíše, než tomu bude u CRM, protože požadavky na stabilitu a homogenitu jsou často méně přísné.

Poměrnou nevýhodou zkušebních vzorků u PT je nedostatek návazných referenčních hodnot, které naopak poskytují CRM. Konsensuální (dohodnuté) hodnoty jsou náchylné k občasným chybám. To vyžaduje náležitou péči při použití těchto údajů pro odhad nejistoty. Proto v protokolech z poslední doby se zdůrazňuje potřeba náležité péče [M Thompson, S L R Ellison, R Wood; "The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report)"; Pure Appl. Chem. 78(1) 145-196 (2006)]. Nicméně vychýlení, která by stála za zmínku, jsou u konsenzuálních hodnot poměrně vzácná v poměru k počtu materiálů v oběhu a dostatečnou ochranu poskytuje dosti dlouhá časová škála, běžná u PT. Hodnoty přiřazované při PT, včetně hodnot přiřazených na základě konsenzu zúčastněných, se mohou proto považovat za dostatečně spolehlivé pro většinu praktických použití.

Údaje získané účastí laboratoře v PT mohou být proto velmi dobrým základem pro odhady nejistot za předpokladu splnění následujících podmínek, a to:

- položky zkoušené v rámci PT by měly přiměřeně zastupovat ty, které jsou laboratoří běžně zkoušeny. Např. by měly být odpovídající druh materiálu a rozsah měřených hodnot;
- přiřazené hodnoty mají odpovídající nejistotu;
- počet PT kol je odpovídající; pro získání spolehlivého odhadu se doporučuje nejméně 6 cyklů v příslušném časovém intervalu.

Tam, kde jsou použity konsenzuální hodnoty, měl by být počet zúčastněných laboratoří dostatečný pro spolehlivé charakterizování materiálu.

### 2.2 POUŽITÍ ÚDAJŮ Z PT PRO HODNOCENÍ CELKOVÉHO VÝKONU LABORATOŘÍ

Zkoušení způsobilosti (PT) se stává stále v širším měřítku užívanou metodou v zkušebnictví, protože v případě vhodného uplatnění PT studie je možné získanou mezilaboratorní směrodatnou odchylku (mezi laboratořemi) použít několikerým způsobem. Pro každého zákazníka využívajícího analytické služby jsou údaje z PT rozhodujícím vysvědčením celkového výkonu laboratoří. Pro laboratoř může být mezilaboratorní směrodatná odchylka použita jako první odhad standardní nejistoty (viz Eurolab TR 1/2002 a Nordtest TR 537

odkazy [3] a [6]). Např. v TR 1/2002 [3] je mezilaboratorní směrodatná odchylka použita jako odhad standardní nejistoty při stanovení síranů ve vodě iontovou chromatografií.

### Kompilace SWEDAC údajů z PT

Pro potřeby environmentálního sektoru byl ve Švédsku sestaven rozsáhlý soubor PT údajů (za několikaleté období) pro různé matrice vod a kalů. Mezilaboratorní relativní směrodatná odchylka je považována za standardní nejistotu  $u_{rel}$ , vyjádřenou v % měřené hodnoty. Získaná údaje jsou rozčleněny podle různých analytických technik pro každou měřenou veličinu a metodu přípravy vzorku. Nejistota měření je odhadována ze směrodatné odchylky reprodukovatelnosti pro každý parametr a daný rozsah koncentrací. Celá kompilace (ve švédštině) je uvedena na webu SWEDAC. Příklad č. 10 v kap. 4 uvádí v angličtině příklad souhrnu zmíněných údajů. Relativní standardní nejistota  $u_{rel}$  (%) je buď konstantní, nebo proměnná v daném rozsahu koncentrací a je dána rovnicí (2.1).

$$(2.1) \quad u_{rel} = K \cdot \frac{1}{x} + L$$

Závislost relativní nejistoty  $u_{rel}$  na koncentraci  $x$  je dána rovnicí (2.1) a odhad nejistoty bude platit pro rozsah koncentrace daný parametry  $K$  a  $L$ . Parametry  $K$  a  $L$  a dolní mez koncentrace jsou uvedeny v tabulce vždy na jednom řádku pro každou kombinaci analytické techniky a přípravy zkušební vzorku. Pokud je parametr  $K$  roven nule, je relativní nejistota v daném rozsahu koncentrace konstantní. Příkladem je stanovení obsahu amoniaku ve vodě a splaškové vodě v koncentracích přesahujících 0,3 mg/l při použití různých postupů (analytická technika/příprava vzorku). Relativní standardní nejistota se pohybuje v rozsahu 7 až 14 % v závislosti na použitém postupu. Další objasnění této metody odhadu poskytuje kapitola 4, příklad 10.

## 2.3 POUŽITÍ ÚDAJŮ Z PT K ODHADU VYCHÝLENÍ PRO JEDNOTLIVOU LABORATOŘ

Odhad vychýlení získáme z údajů PT statistickým vyhodnocením série výsledků z PT. Vychýlení je vypočítáno z těchto výsledků buď v absolutní hodnotě  $\Delta$

$$(2.2) \quad \Delta = \frac{1}{n} \sum (x_i - x_{ref}),$$

anebo jako relativní hodnota  $\Delta'$  v %

$$(2.3) \quad \Delta' = \frac{1}{n} \sum \frac{x_i - x_{ref}}{x_{ref}}$$

V mnoha případech jsou k dispozici jen údaje z nemnoha PT cyklů a pak může být odhad vychýlení méně spolehlivý. Při absenci jiných údajů mohou být velmi užitečné dokonce i údaje z jednoho PT sledování a mohou být použity pro vstupní odhad nejistoty (viz Eurolab TR 1/2002, odkaz [4] v Příloze).

Odhad vychýlení z PT studií by neměl být běžně používán pro jakoukoliv korekci výsledků. Pokud je nalezené vychýlení považováno za nepřijatelné, musí laboratoř přijmout okamžitá opatření k řešení.

## 2.4 PŘÍSTUP NORDTEST K VYHODNOCENÍ NEJISTOTY Z ÚDAJŮ PT

Při tomto postupu je vnitrolaboratorní směrodatná odchylka reprodukovatelnosti laboratoře kombinována s metodou odhadu vychýlení podle údajů z PT. Podrobnosti jsou popsány v příručce "Nordtest Handbook" (odkaz [6] v Příloze). Odhad nejistoty vychází z následující rovnice (její terminologie a symboly odpovídají originálu [6]):

$$(2.4) \quad U = k \cdot u = k \cdot \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2}$$

kde  $U$  je rozšířená nejistota,  $k$  je koeficient rozšíření,  $u$  je kombinovaná standardní nejistota,  $u(R_w)$  je směrodatná odchylka reprodukovatelnosti samotné laboratoře získaná z údajů řízení kvality,  $u(bias)$  je složka nejistoty, která má původ ve vychýlení metody a laboratoře, vyjádřené z údajů PT podle níže uvedeného příkladu. Pro rozšířený rozsah měření je důležité rozhodnout, zda zvolit nejistotu absolutní, nebo relativní.

V příkladech uvedených níže jsou použity relativní nejistoty (v %). Složka nejistoty, která pochází z metody měření a vychýlení laboratoře, se vypočítá podle následujícího vzorce:

$$(2.5) \quad u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2}$$

kde  $RMS_{bias}$  je střední kvadratická hodnota hodnot vychýlení a  $u(C_{ref})$  je průměrná nejistota přiřazených hodnot; tj. že  $u(C_{ref})$  je (při přístupu podle Nordtest) vyjádřeno průměrnou hodnotou nejistoty z několika kol (často jsou relativní standardní nejistoty průměrovány jako rozptyly).

Vychýlení (výsledek laboratoře minus přiřazená hodnota) může být jak pozitivní, tak negativní. Nastanou-li případy, kdy při jednom měření jsou hodnoty vychýlení pozitivní a při jiných příležitostech negativní, musí se pro vyjádření složky nejistoty zahrnout všechny hodnoty vychýlení  $RMS_{bias}$  (střední kvadratická hodnota z jednotlivých hodnot vychýlení). Použití hodnoty  $RMS$  je ekvivalent odhadu směrodatné odchylky blízké předpokládané hodnotě vychýlení rovné 0. V důsledku toho hodnota  $RMS$  bere v úvahu obojí, jak vychýlení, tak variace vychýlení. Mohla by se také použít směrodatná odchylka, pokud je průměrné vychýlení příliš malé. Přesto se doporučuje používat hodnotu  $RMS$  jako vhodnou jak při vysokých tak i nízkých průměrných hodnotách vychýlení. V případě, kdy je průměrná hodnota vychýlení = 0, je hodnota  $RMS$  stejná jako hodnota směrodatné odchylky.

Postup je tak velmi podobný tomu, kdy použijeme několik certifikovaných referenčních materiálů (CRM). Avšak odhad vychýlení z výsledků PT má obecně velkou nejistotu a výsledný odhad nejistoty je obecně vyšší než při použití CRM. To je částečně způsobeno skutečností, že certifikovaná hodnota CRM je lépe definována než jmenovitá nebo přiřazená hodnota v PT experimentu. V některých případech může být také vypočítaná nejistota  $u(C_{ref})$ , získaná z PT studií, příliš vysoká pro daný účel a není vhodná pro stanovení složky nejistoty, která pochází z vychýlení metody a laboratoře,  $u(vychýlení)$ .

### 2.4.1 Odhad $u(\text{vychýlení})$ - složky nejistoty z vychýlení metody měření a laboratoře

<b>Složka nejistoty nejistoty přiřazené hodnoty</b>	
(poskytovatelé PT stále více uvádějí nejistoty pro použité přiřazené hodnoty. Pokud poskytovatel PT uvádí nejistotu, použijte dodaný odhad nejistoty)	
Krok	Příklad
Zjistit mezilaboratorní směrodatnou odchylku $s_r$ pro všechny laboratoře zúčastněné na experimentu	Při 6 experimentech je $s_r$ průměrně 9 %. Průměrný počet účastníků experimentu je 12
Výpočet nejistoty přiřazené hodnoty $u(C_{ref})$ Pozn. 1	$u(C_{ref}) = \frac{s_R}{\sqrt{n}} = \frac{9}{\sqrt{12}} = 2,6 \%$

Pozn 1: jestliže je přiřazená hodnota mediánem, bude rovnice podle ISO 13528 (12) :  
 $u(C_{ref}) = 1,253 \cdot s_R / \sqrt{n}$ .

<b>Složka nejistoty pro vychýlení metody a laboratoře u specifické laboratoře</b>	
Krok	Příklad
Získat odchylku laboratoře od přiřazené hodnoty pro nejméně 6 PT kol	relativní vychýlení se rovnalo pro jednotlivá kola 2%, 7%, -2%, 3%, 6% a 5%
Kvantifikovat složky	$RMS_{bias} = 4,6 \%$ , $u(C_{ref}) = 2,6 \%$
Výpočet složky nejistoty vzniklé z vychýlení metody a laboratoře	$u(\text{vychýlení}) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2} = \sqrt{4,6^2 + 2,6^2} = 5,3 \%$

Nejistota, která má původ ve vychýlení metody a laboratoře  $u(\text{vychýlení})$  a která je v tomto případě 5,3 %, se musí sloučit pro odhad kombinované standardní nejistoty a rozšířené nejistoty s vnitrolaboratorní reprodukovatelností  $u(R_w)$  podle rovnice (2.4) - viz také "Nordtest Handbook", část 3.

Je samozřejmé, že některé složky nejistoty budou započteny dvakrát, protože např. složka opakovatelnosti je obsažena jak v  $u(\text{vychýlení})$ , tak v  $u(R_w)$ . Jestliže je složka opakovatelnosti malá ve srovnání s ostatními složkami, pak se jedná o zanedbatelný problém, protože dvojnásobné započítání nebude mít významný dopad na kombinovanou standardní nejistotu. Nicméně v nižších úrovních v blízkosti meze detekce, kde jsou variace mezi jednotlivými stanoveními často hlavní složkou nejistoty, musí se tento přístup upravit.

## 2.5 JINÉ POUŽITÍ ÚDAJŮ Z PT

Údaje z PT mohou být také použity pro ověření odhadů nejistot získaných jinými metodami. Diskuze k této problematice je v čl. 3.1.2.

## Kapitola 3 : Ověřování, úpravy a porovnání odhadů nejistot

*Tato kapitola je věnována technickým otázkám souvisejícím s porovnáváním, ověřováním a revizí odhadů nejistoty.*

### 3.1 OVĚŘOVÁNÍ ODHADŮ NEJISTOT

#### 3.1.1 Zásady ověřování

Odhadovaná nejistota měření je rozsahem a k ověření, že tato nejistota je pro laboratoř platná bez ohledu na dobu, se musí provést několik kontrol. Předpokládá se, že postup měření je validován a je provozován obvyklý systém řízení kvality.

Základ experimentální revize platnosti vyhodnocené nejistoty je jednoduchý – je výsledek (nebo lépe série výsledků) v souladu s uváděnou nejistotou? V ideálním případě je proveden takový test na nových zkušebních vzorcích, u kterých je hodnota pro laboratoř neznámá anebo přinejmenším je neznámá pro zodpovědného pracovníka v čase měření. Zkušební položky by měly být obdobné jako ty, které se normálně v laboratoři měří. Například u chemické analýzy by měly být koncentrační rozsah a matrice obdobné normálně zkoušeným materiálům.

Variety postupů ověření by měly zahrnovat:

- i) kontroly sledování vnitrolaboratorní preciznosti,
- ii) kontroly s použitím certifikovaných referenčních materiálů nebo vhodných testovacích materiálů,
- iii) kontroly za použití referenčních metod,
- iv) kontroly založené na výsledcích PT (včetně údajů EQA nebo auditů měření)
- v) kontroly založené na porovnání výsledků s dalšími laboratořemi
- vi) porovnání s jinými odhady nejistot vycházejícími z jiných přístupů nebo jiných údajů.

Tyto přístupy jsou detailně popsány níže.

#### 3.1.2 Postupy ověřování

##### ***Kontroly využití vnitrolaboratorní preciznosti (i)***

Porovnání odhadnuté standardní nejistoty se směrodatnou odchylkou série výsledků vhodných zkušebních položek v příslušném časovém intervalu (60 výsledků garantuje pravděpodobně variaci pozorované směrodatné odchylky v rozmezí cca plus minus 15 %). Vhodnou možností je použití rutinního materiálu pro řízení kvality. *F*-test se může použít jako ochrana proti náhodným změnám vnitrolaboratorní přesnosti. Standardní nejistota pro běžnou zkušební metodu by nikdy neměla být menší než dlouhodobá preciznost stejné metody a zkoušeného materiálu; pokud je standardní nejistota významně menší než sledovaná vnitrolaboratorní směrodatná odchylka, měla by být okamžitě provedena revize odhadu nejistoty.

Větší standardní nejistota (než je sledovaná vnitrolaboratorní směrodatná odchylka) může vzniknout z různých příčin. Jestliže jsou příspěvky nejistoty (jiné než náhodná variabilita) malé nebo zanedbatelné, neexistuje bezprostřední příčina k nápravné aktivitě, pokud vnitrolaboratorní preciznost není podstatně nižší než členy preciznosti použité při odhadu nejistoty.

##### ***Kontroly založené na použití certifikovaných referenčních materiálů (CRM) nebo vhodných testovacích materiálů (ii)***

CRM se mohou být použít pro vnitřní kontroly zmíněné výše. Typický postup je následující:



Změření testovacího materiálu nebo CRM známé přiřazené hodnoty  $x_{ref}$  s malou nejistotou. Zjištění rozdílu  $d$  mezi sledovanou hodnotou  $x$  a referenční hodnotou  $x_{ref}$  oproti rozšířené nejistotě  $U(x)$ . Jestliže nejistota referenční hodnoty není malá\*, vypočtete nejistotu rozdílu ze vztahu  $u(d)^2 = u(x_{ref})^2 + u(x)^2$ , přiměřeně rozšířte a porovnejte  $d$  s  $U(d)$ . Pokud je rozdíl  $d$  roven rozšířené nejistotě  $U(d)$  nebo větší, měl by se učinit závěr, že nejistota neodpovídá pozorovanému vychýlení pro tento materiál. Odhad nejistoty by se měl být revidovat a provést vhodné kroky pro identifikaci zdroje vychýlení.

### **Kontroly založené na referenčních metodách (iii)**

Referenční metody poskytují nezávislé referenční hodnoty. Taková jednotlivá hodnota může být použita pro kontrolu odhadu nejistoty stejným způsobem jako použití jednotlivé hodnoty CRM (viz výše). Série takových hodnot se může použít stejným způsobem jako série výsledků z PT (viz níže).

### **Kontrolování odhadu nejistoty pomocí výsledků z PT (iv)**

Vhodné zkoušení způsobilosti (PT) poskytuje řadu relevantních poznání a proto dává možnost vhodné kontroly. PT může i přinést zlepšení zkoušek používajících certifikované referenční materiály; na rozdíl od CRM mohou někdy PT vzorky lépe odpovídat běžným vzorkům, protože u nich je stálost méně důležitým problémem. Např. v klinické oblasti mohou být použity vzorky čerstvé krve nebo séra - tedy vzorky, které laboratoř analyzuje každodenně. Pokud není PT dostupné, může být porovnání s jinými způsobilými laboratořemi velmi prospěšné. Pro takové posouzení se doporučuje nejméně 6 separátních vzorků, které se analyzují v období několika měsíců.

Posouzení odhadů nejistoty se provede použitím  $\zeta$  (zeta) podle následující rovnice:

$$(3.1) \quad \zeta = \frac{x - x_a}{u(x)^2 + u(x_a)^2}$$

nebo použitím čísla  $E_n$  následovně

$$(3.2) \quad E_n = \frac{x - x_a}{U(x)^2 + U(x_a)^2}$$

kde  $x_a$  je přiřazená hodnota,  $x$  je výsledek laboratoře,  $u(.)$  je standardní nejistota a odpovídající rozšířená nejistota je  $U(.) = k \cdot u(.)$ , kde  $k$  je koeficient rozšíření.

Skóre *zeta* je nejvhodnější pro kontrolu standardní nejistoty  $u$ ;  $E_n$  poskytuje možnost ověření rozšířené nejistoty  $U = k \cdot u$  a tím dodatečnou kontrolu platnosti koeficientu rozšíření  $k$ .

Jestliže je odhadnutá nejistota správná, je *zeta* v rozsahu od -2 do +2 a hodnota  $E_n$  by měla být v rozsahu od -1 do 1.

Poznámka: když je  $k = 2,0$  jak pro rozšířené nejistoty přiřazené hodnoty  $u(x_a)$ , tak i pro nejistotu laboratoře  $U(x)$ , poskytuje skóre *zeta* a  $E_n$  ekvivalentní informaci (tzn., třebaže se číselné hodnoty skóre liší dvakrát, povede daná odchylka laboratoře  $x - x_a$  k stejnému závěru o správnosti odhadu nejistoty).

Existují tři mezní stavy pro posouzení:

Případ 1: Nejistota je přeceněna -  $|E_n|$  je vždy významně nižší než 1, nebo  $|\zeta|$  významně nižší než 2;

Případ 2: Správný odhad - většina hodnot  $|E_n|$  leží v rozmezí od 0 do 1, nebo hodnota  $|\zeta|$  je v rozmezí od 0 do 2;

\* Standardní nejistota hodnoty CRM by měla být v ideálním případě menší než  $u/5$ , kde  $u$  je nejistotou odhadnutou pro rutinní použití daného postupu.

Případ 3: Nejistota je podceněna -  $|E_n|$  je často více než 1, nebo  $|\zeta|$  je často více než 2.

Případ 1: Nadhodnocení - odhad nejistoty je jasně vyšší, než odpovídá výkonnosti laboratoře. Je to akceptovatelné, obzvláště je-li uváděná nejistota nižší anebo rovna cílové hodnotě nejistoty (tj. v rozsahu požadavku zákazníka). Pokud ale existuje potřeba nižší nejistoty, musí být provedeno její nové vyhodnocení. Příkladem takového přístupu, kde laboratoř může udělat vyšší odhad, je, když zvláště dobrá laboratoř užívá odhad reprodukovatelnosti z PT jako počáteční, opatrný odhad nejistoty. Zde by pravděpodobně nový odhad, založený na údajích odrážejících výkonnost metody používané laboratoří nebo využívající matematické modelování, poskytoval nižší odhad nejistoty.

Případ 2: Správný odhad – zde by se mohlo zdát, že je všechno jednoznačné a jasné, ale musíme mít na zřeteli, že je ve hře mnoho vstupů, které nejsou v programu PT vždy zkoumány. To se týká vzorkování, stability analytu, nehomogenity vzorku u skutečných vzorků a odlišné úrovně koncentrace. To by samozřejmě mělo být předmětem validace, ale mohou existovat nové údaje, které je nutné vzít v úvahu.

Případ 3: Podhodnocení - odhadovaná nejistota je jednoznačně nižší, než je výstup laboratoře. Odhad nejistoty by měl být revidován k získání realističtějšího odhadu (viz část 3.2).

### **Kontroly založené na porovnání výsledků s jinými laboratořemi (v)**

Stejné principy, které jsou používány pro kontroly založené na zkoušení způsobilosti, mohou být použity pro srovnání s jinými laboratořemi po společném měření několika zkoušených položek.

### **Porovnání s jinými odhady nejistot (vi)**

#### a) Porovnání standardních nejistot

Pro účely porovnávání jsou odhady nejistot vyjadřovány jako standardní nejistota  $u$  (nebo případně jako směrodatná odchylka  $s$ ). Jakékoliv jiné odhady nejistot (např. vyjádřené jako rozšířená nejistota nebo šířka konfidenčního intervalu) se nejdříve převedou do standardní nejistoty (směrodatné odchylky).

Když se kontrolou zjistí, že dva odhady nejistoty se shodují nebo neshodují, měli bychom mít na zřeteli, že přesnost odhadů nejistoty je často velmi omezená. Např. pro empiricky stanovenou směrodatnou odchylku určenou z 10 opakovaných měření je variační koeficient 24 % a *F-testy* dvou podobných směrodatných odchylek by nebyly považovány za významné při odlišnosti směrodatných odchylek nepřesahujících 1,8. Bylo by proto nerozumné posuzovat rozdíly odhadů nejistot nepřiměřeně přísně. Pro odhady založené na velmi nízkém počtu údajů je očekávaná úroveň shody ještě více limitovaná. Pokud je potřebný formální statistický nástroj, je možné použít *F-test* pro přezkoumání, zda dva rozptyly (čtverce směrodatných odchylek) jsou významně odlišné.

PRIKLAD 1 - Pro stanovený postup analýzy vody je proveden odhad nejistoty podle údajů z vnitrolaboratorního zjišťování preciznosti a vychýlení. Preciznost byla monitorována běžným způsobem (regulační diagram), poskytujícím hodnotu relativní dlouhodobé směrodatné odchylky 2,8 %. Vychýlení bylo zjištěno použitím referenčního vzorku vody. Pro tato měření ( $n = 10$ ) je relativní směrodatná odchylka 3,6 %. Jsou tyto odhady slučitelné, nebo je jejich rozdíl podstatný?

Vzhledem k nepřeciznosti empirických směrodatných odchylek (viz předchozí odstavec) je rozdíl zřetelně nevýznamný. Použití *F-testu* (pro 10 a 100 měření) by mělo připustit pro běžnou standardní odchylku  $2,8 \% \times \sqrt{1,97} = 3,9 \%$ , při úrovni spolehlivosti 95 %. Indikovaný rozdíl by tedy mohl být považován za významný jen pro podstatně vyšší hodnoty *F*.

PRIKLAD 2 - Vnitrolaboratorní studie preciznosti standardní zkušební metody, pečlivě navržená pro pokrytí všech změn podmínek měření očekávaných při běžném používání, poskytla relativní směrodatnou odchylku 7,5 %. Norma stanovuje směrodatnou odchylku opakovatelnosti  $s_r = 5 \%$  a směrodatnou odchylku reprodukovatelnosti  $s_R = 12 \%$ . Jak se provede porovnání údajů z vnitrolaboratorní studie s údaji normy? Hodnota 7,5 % získaná z vnitrolaboratorní studie představuje mezilehlou preciznost ležící mezi precizností v podmínkách opakovatelnosti a precizností v podmínkách reprodukovatelnosti. Jako taková je tedy zcela

správně mezi udanými mírami preciznosti  $s_r = 5\%$  a  $s_R = 12\%$ . Navíc by mohla laboratoř určit vlastní směrodatnou odchylku opakovatelnosti a ověřit, zda je menší nebo rovna  $s_r = 5\%$ .

#### b) Porovnání rozšířených nejistot při dané úrovni konfidence

Pro účel takového porovnání jsou odhady nejistoty vyjádřeny jako rozšířená nejistota  $U = k \times u$ , kde koeficient rozšíření  $k$  je vybrán podle specifikované úrovně konfidence nebo jako polovina šířky  $t \times s$  konfidenčního intervalu pro stanovenou úroveň konfidence. GUM nabízí postup, jak stanovit koeficient rozšíření pro stanovenou konfidenční úroveň s ohledem na odpovídající stupně volnosti.

Pro pragmatický přístup a obvyklou konfidenční úroveň 95 % doporučuje GUM jako vhodný koeficient rozšíření  $k=2$ , nezávisle na počtu zahrnutých měření. Může se to jevit jako problematické pro směrodatné odchylky získané z méně než 10 měření, ale skutečný odhad nejistoty se často opírá o další podpůrné informace.

Poznámka: porovnání rozšířených nejistot  $U = k \times u$  se stejným koeficientem rozšíření  $k$  je samozřejmě ekvivalentní s porovnáním standardních nejistot, pokud to není případ, kdy koeficienty rozšíření jsou náhodou rozdílné. Ještě propracovanější porovnání je možné na základě rozdělení pravděpodobnosti vymodelovaných simulací Monte-Carlo namísto standardních nejistot a koeficientů rozšíření.

Občas může být obtížné určit předpokládanou konfidenční úroveň. Pak se může stanovit její standardní úroveň pro běžné technické aplikace na 95 %, a pro bezpečnostní aplikace na 99 %. Ve všech obdobných případech musí být konfidenční úroveň specifikována.

PRIKLAD 3 - Na pracovišti pro analýzy vzduchu (VOC) jsou přezkoumávány dva postupy měření, zda splňují požadavky předpisů. Zmíněný předpis (EN 482) stanoví, že celková relativní nejistota kontrolní metody nepřesáhne 30 %. Vycházejí z toho, že tato cílová nejistota bude rozšířenou nejistotou při konfidenční úrovni 95 % je tedy úkolem odhadnout 95 % rozšířenou nejistotu pro každý z těchto dvou postupů a porovnat je s cílovou nejistotou.

První metoda používá aktivované zkuševky pro jedno použití. K typu předmětných zkumavek byla výzkumným ústavem provedena validační studie, která uvádí maximální chybu indikace 20 % a mezipoložkovou reprodukovatelnost indikace  $R = 20\%$ . Vzhledem k tomu, že žádné jiné informace nejsou k dispozici, týká se první údaj úrovně spolehlivosti 95 %. Druhý údaj je možno převést na rozšířenou nejistotu pomocí vztahu  $R = 2\sqrt{2} \times s_R = 20\%$  nejistoty. To poskytuje  $U = 2 \cdot s_R = R / \sqrt{2} = 14\%$ . Sloučením těchto dvou odhadů (stejná úroveň spolehlivosti) dává přímo celkovou rozšířenou (95%) nejistotu  $(20^2 + 14^2)^{1/2} = 24\%$ .

Druhá metoda pracuje na principu adsorpce v trubičkách s dřevěným uhlím, tepelné desorpce a kvantifikace plynovou chromatografií a plameno-ionizační detekcí (FID). Vnitrolaboratorní validační studie uvádí kombinovanou standardní nejistotu  $(10^2 + 4^2)^{1/2} = 11\%$ . Použitím koeficientu rozšíření  $k = 2$  se získá rozšířená (95%) nejistota 22 %.

Obě metody tedy splňují požadavek normy a poskytují přibližně stejnou nejistotu.

## 3.2 ÚPRAVY ODHADŮ NEJISTOT

### 3.2.1 Předmluva

Není tak úplně mimořádným zjištěním, že odhady nejistoty vycházející z údajů vnitrolaboratorní validace jsou příliš malé ve srovnání s údaji z mezilaboratorních porovnávacích zkoušek jakými jsou zkoušení způsobilosti (PT). Za těchto okolností je zpravidla nezbytné zvýšit odhad nejistoty laboratoře. Naopak, nové měřicí zařízení, zvýšená kvalita měření nebo zlepšené údaje z validace, mohou ospravedlnit snížení odhadu nejistoty. Tato část popisuje jednoduché přístupy k revidování odhadu nejistoty.

Mimo návod uvedený níže se upozorňuje ještě na kvalitní a stručný příspěvek „*Is my uncertainty estimate realistic?*“ (AMC Brief) z UK Royal Society of Chemistry (viz odkaz [27] v Příloze), který je podrobnou diskuzí k této problematice.

### 3.2.2 Zásady

Obecně odhad nejistoty obsahuje jeden nebo více členů spojených s náhodnými změnami (náhodné vlivy) a jeden nebo více členů souvisejících s vlivy, které v laboratoři kolísají málo (systematické vlivy). Některé přístupy, zejména ve zkoušení, zakládají veškeré odhady na dvou příspěvcích - jeden souvisí se zmíněnými náhodnými vlivy a druhý se systematickými

vlivy - s dalšími příspěvky se uvažuje jen v případě nutnosti (např. Nordtest report 537 [6], ISO TS 21748 [9], viz Příloha).

Tam, kde bilance nejistot zahrnuje více než 5 nebo 6 důležitých příspěvků nejistoty nebo požaduje použití přístupu šíření nejistoty, tak jak je popsán podrobně v GUM, se doporučuje podrobná revize a detailní přepočítání odhadu nejistoty.

Nicméně tam, kde bilance nejistot spočívá na dvou nebo třech podstatných příspěvcích nejistoty, zvláště těch, které vycházejí ze studie výkonnosti metody zkoušky, a tyto příspěvky jsou jednoduše sdruženy "v kvadratuře", je často jednoduché nahradit jeden z těchto příspěvků zlepšeným odhadem. Tento přístup je popsán níže.

### 3.2.3 Model pro jednoduchou úpravu

Tento model, přijatý pro jednoduchou aktualizaci (úpravu) bilance nejistoty, se opírá o ISO/TS 21748 [9]. Předpokládá se, že odhad nejistoty je ve tvaru:

$$(3.3) \quad u_c^2 = s^2 + u^2(\hat{\delta}) + \sum c_i^2 u^2(x_i),$$

kde  $u_c$  je kombinovaná standardní nejistota,  $s$  je odhad preciznosti vycházející např. buď z mezilaboratorního sledování preciznosti, anebo z dlouhodobého vnitrolaboratorního sledování preciznosti,  $u(\hat{\delta})$  je odhad nejistoty související s vychýlením zavedené metody, a součet reprezentuje sumu řady dalších příspěvků nejistoty - jednotlivé materiály a další okolnosti.

Všimněte si, že v mnoha případech nejistota  $u_c$  a členy na pravé straně rovnice mohou být relativní vůči zjištěné hodnotě. To znamená, že celý výraz by měl být používán ve formě relativních standardních nejistot ( $s$  k tomu přizpůsobenými koeficienty  $c_i$ ). Toto neovlivňuje následující přístup.

### 3.2.4 Úprava ukazatele preciznosti

Jestliže se získá a prezentuje nezávislý a zlepšený odhad preciznosti jako platný a ověřený kontrolami popsány výše, pak výraz  $s^2$  může být nahrazen přímo opraveným příspěvkem. Výraz by měl být odhadnut tam, kde je to nezbytné, tak aby odrážel změny odezvy; např. příspěvek preciznosti se často zvyšuje v absolutní velikosti se zvyšující se odezvou s omezenou precizností při nižší odezvě. Proto je často užitečné a příhodné vytvořit vhodný model pro ukazatel preciznosti. ISO/TS 21748 [9] a EUROCHEM/CITAC [2] poskytují takové modely.

### 3.2.5 Úprava ukazatele vychýlení

Jak je již uvedeno v předchozím, jestliže je dostupný nějaký nezávislý zlepšený odhad nejistoty související s vychýlením, může nahradit příslušný člen ve výše uvedeném vzorci.

V typickém případě jsou nejistoty související s vychýlením, odvozeny ze studií dobře charakterizovaných zkušebních položek, často nějakým jednoduchým a vhodným způsobem, jako je převzetí směrodatné odchylky pozorovaných relativních rozdílů (viz EURACHEM/CITAC [2], příklad A4). Tam, kde je tomu tak, je často možné raději přepočítat příspěvek s užitím nových zkušebních položek, než nahradit jednu studii jinou, podobného rozsahu. Tam kde se tento přístup uvažuje realizovat, je podstatné, aby vhodné testy prokázaly, že nové údaje jsou souměřitelné s původními údaji; zvláště že se rozptyl rozdílů významně nezměnil.

### 3.3 POROVNÁVÁNÍ ODHADŮ NEJISTOT

Porovnávání odhadů nejistot je obtížný a pracný výkon a dokončení tohoto úkolu nemusí často znamenat zakončení cesty. Pro vnitrolaboratorní odhad nejistoty u výsledků získaných pro specifikovanou metodu měření na specifikovaných vzorcích může být dalším úkolem porovnání tohoto odhadu např.:

- *s předchozím odhadem nejistoty získaným stejným způsobem*, např. kdy odhad nejistoty získaný při počáteční vnitrolaboratorní validaci metody je revalidován pro potvrzení jeho správnosti;
- *s nezávislým odhadem nejistoty získaným odlišným přístupem*, např. když předběžný odhad nejistoty je kontrolován použitím jiného přístupu a/nebo pomocí jiných údajů;
- *s odhadem nejistoty pro stejnou metodu měření získaným v jiné laboratoři*, např. když se provádí srovnávací test odhadu nejistoty oproti výsledkům publikovaným uznávanou laboratoří;
- *s precizností údajů získaných z mezilaboratorní studie validace metody*, např. když se provádí srovnávací test nejistoty měření pro standardizovanou metodu oproti údajům publikovaným v příslušné normě;
- *s odhadem nejistoty pro alternativní metodu měření*, např. u porovnání výkonnosti několika metod pro stejné měření;
- *s cílovou nejistotou specifikovanou zákazníkem nebo regulativním dokumentem*, např. u přezkoumání vhodnosti metody pro specifikovaný účel.

Ve většině z těchto případů se jedná o dvě různé úrovně srovnávání:

- (1) Porovnávání údajů
- (2) Porovnávání zdrojů

Tato část je hlavně zaměřena na srovnávání kompletních odhadů nejistot, které zahrnují příspěvky nejistot ze všech jejich významných zdrojů. Nicméně je také možné použití nekompletních nejistot, zahrnujících pouze část jejich významných zdrojů.

#### 3.3.1 Porovnávání údajů

"Porovnání údajů" předpokládá srovnání číselných odhadů nejistoty, jako standardní nejistoty nebo rozšířené nejistoty. Toto se podrobně popisuje v části 3.1.2 (položka vi) a není zde dále komentováno.

#### 3.3.2 Porovnávání zdrojů

Když porovnáváme dva odhady nejistoty, je základní informací přehled zdrojů nejistot, které odhady pokrývají. "Pokrytí zdrojů nejistot" zde znamená, že je příspěvek tohoto zdroje nejistoty v běžných (rutinních) podmínkách měření obsažen. Pokud byla nejistota odhadnuta použitím přístupu modelováním, znamená to, že vliv zdroje nejistoty byl zahrnut v modelu a nejistota přisuzovaná přidružené vstupní veličině je realistická. Jestliže byla nejistota odhadnuta s použitím údajů o celkové výkonnosti metody zkoušky, předpokládá se, že se vliv související se zdrojem nejistoty mění ve stejném rozsahu jako při rutinním měření.

Pokud jsou hlavní zdroje nejistoty postupu měření známy a zdroje nejistot jsou anebo nejsou plně pokryty, pak je možné odhady nejistot odborně srovnávat. V podstatě by to mohlo být také možné u částečného pokrytí zdrojů nejistoty, ale takové odhady nejistot by měly omezenou platnost a spíše by se měly být zlepšit.

Dva neúplné odhady nejistoty stanovené pro stejný postup měření poskytnou dobrý základ pro odborné odvození zlepšeného odhadu (viz kap. 3). Za tímto účelem by se tyto dva odhady měly sloučit a společná část odečíst jako kvadrát (viz příklad 4 v kapitole 4). Často je

obtížné odhadnout společnou část dvou odhadů nejistoty. Odečtení se pak musí vynechat s poznámkou, že nejistota může být nadhodnocena kvůli zdvojenému započítání některých příspěvků.

Odhady nejistot, založené na vyšetření výkonnosti celé metody zkoušky (viz kap. 1), zahrnují údaje pro preciznost a vychýlení metody měření. Při porovnání takových odhadů s odhady získanými použitím přístupu modelováním (detailní bilance nejistoty založená na matematickém modelu) je důležité vědět, zda příspěvky zdrojů nejistot mají náhodný, nebo systematický účinek. Porovnání pokrytých zdrojů by se mělo pak provést odděleně, pro preciznost oproti "náhodným" příspěvkům nejistoty a pro vychýlení oproti "systematickým" příspěvkům nejistoty.

## Kapitola 4: Příklady

*Tato kapitola obsahuje následující příklady, které jsou případovými studii z různých oblastí zkoušení a které používají rozdílné přístupy pro vyjádření odpovídající nejistoty a takto získané výsledky jsou porovnány.*

- Příklad 1: Vyhodnocení nejistoty při stanovení olova v biologické tkáni
- Příklad 2: Vyhodnocení nejistoty při stanovení tvarového indexu kameniva
- Příklad 3: Vyhodnocení nejistoty měření velikosti otvorů drátěných sít
- Příklad 4: Porovnávání a kombinování vypočtené a experimentální variability  
- studie nejistoty přípravy vzorku v chemické analýze
- Příklad 5: Stanovení amoniakálního dusíku ve vodě – ověření odhadu nejistoty
- Příklad 6: Nejistota měření v optické emisní spektrometrii
- Příklad 7: Zkoušky tvrdosti podle Rockwella
- Příklad 8: Stanovení kadmia a fosforu v zemědělské půdě - porovnání metod  
vyhodnocení se zaměřením na nejistotu při vzorkování
- Příklad 9: Residua pesticidů v potravinách
- Příklad 10: Vyhodnocení nejistoty v environmentálním sektoru - souhrn z komplexní studie

V příkladech je porovnání odhadů nejistot zaměřeno na standardní nejistoty. Důvodem je, že porovnávání rozšířených nejistot buď nepřináší nic nového vůči standardním nejistotám (pokud je použit stejný koeficient rozšíření ve všech případech), nebo přináší značné komplikace, pokud jsou použity různé koeficienty rozšíření, uzpůsobené daným stupňům volnosti (viz část 3.1.2, položka vi).

Specifické odkazy k jednotlivým příkladům jsou uvedeny vždy na konci každého příkladu. Číslování rovnic začíná u každého příkladu od počátku – (1)

## PŘÍKLAD 1

### VYHODNOCENÍ NEJISTOTY PŘI STANOVENÍ OLOVA V BIOLOGICKÉ TKÁNI

Sektor	Měřená veličina/ Matrice	Metoda	Přístupy k vyhodnocení nejistoty	
potraviny	obsah olova/ biologická tkáň	ICP-MS	modelování	mezilaboratorní validace

#### 1 Scénář a specifikace měřené veličiny

Tento příklad představuje výtah ze studie publikované v [1]. Jejím cílem bylo porovnat rozdílné přístupy k odhadu nejistoty při stanovení velmi nízké úrovně stopových prvků v biologickém vzorku. Tento typ analýz poskytuje dobrou ukázkou, protože se v něm může uplatňovat mnoho faktorů, jako jsou heterogenita vzorku, jeho stabilita nebo příprava vzorku. Dalším zajímavým rysem této studie je, že se do ní zapojily expertní laboratoře, z nichž všechny měly již po několik let zavedený systém řízení kvality. To znamená, že všechny příčiny změn prostředí, obsluhy nebo zařízení byly řádně pod kontrolou a pravděpodobně minimalizovány.

Příklad byl zaměřen na stanovení obsahu olova v usušené tkáni škeble. Koncentrace olova je vyjádřena jako hmotnostní zlomek (mg/kg) v suché tkáni.

#### 2 Postup měření

Na mezilaboratorním porovnávání se podílelo 11 evropských referenčních laboratoří. Každá ze zúčastněných laboratoří uplatnila svoji vlastní metodu a provedla 6 nezávislých opakovaných zjištění z dvou různých lahviček a ve dvou různých dnech. Použité techniky jsou sumarizovány níže:

- hmotnostní spektrometrie s induktivně vázaným plazmatem (ICP-MS), (externí kalibrace: 2 laboratoře, kalibrace standardními přídávky: 2 laboratoře, izotopické zředování (ID-ICPMS): 2 laboratoře)
- hmotnostní spektrometrie s teplotní ionizací (TIMS) (izotopické zředování: 1 laboratoř)
- atomová absorpční spektrometrie (AAS) (standardní přídávky: 1 laboratoř)
- voltametrie (2 laboratoře)

*Pozn.: jedna laboratoř neposkytla informaci o použité metodě.*

#### 3 Vyhodnocení nejistoty měření

##### Přístup modelováním

Tento přístup byl použit pro vyhodnocení nejistoty měření jedním z účastníků mezilaboratorního porovnávání, který použil metodu ICP-MS (ID-ICPMS).

Ředění roztoku izotopu spočívá v tom, že se do vzorku přidává další přírůstek (spike) materiálu obohaceného izotopem analyzovaného prvku. Původní koncentrace prvku ve vzorku se vypočítá z měření poměru izotopů ve vzorku před úpravou a po ní, podle podrobné rovnice, z které je odvozena bilance nejistot.

Kombinovaná standardní nejistota byla vyhodnocena jako rovna 0,033 mg/kg při koncentraci olova 2,010 mg/kg. To odpovídá relativní standardní nejistotě 1,7%.

##### Přístup mezilaboratorním porovnáváním

Údaje z mezilaboratorního porovnávání byly vyhodnoceny podle postupů normy ISO 5725-2 a byly tak získány hodnoty směrodatné odchylky opakovatelnosti  $s_r$  a směrodatné odchylky reprodukovatelnosti  $s_R$  a směrodatná odchylka mezilaboratorní  $s_L$  ( $s_R^2 = s_r^2 + s_L^2$ ).



U laboratoře, která použila přístup modelováním, byla nejistota vypočítána jako odmocnina součtu čtverců dvou složek – směrodatné odchyly výsledků laboratoře a mezilaboratorní směrodatné odchyly.

Z výpočtu vyšla hodnota směrodatné odchyly 0,087 mg/kg, což odpovídá relativní standardní nejistotě 4,4 %.

#### 4 Porovnání odhadů nejistoty

Odhad nejistoty získaný přístupem	
Modelováním	Mezilaboratorním porovnáváním
1,7 %	4,4 %

#### 5 Závěr

Tabulka v odst. 4 ukazuje, že rozdíl nejistot odpovídá přibližně koeficientu 3.

Zřejmě nebyly vzaty v úvahu stejné zdroje nejistoty a je důležité pokusit se porozumět těmto nesrovnalostem. Rozdíl mezi dvěma přístupy k odhadům nejistoty má původ především ve zdrojích nejistoty, jako jsou např. metoda, prostředí a vzorkování, které mají daleko větší vliv při mezilaboratorním porovnávání než při odhadu metodou modelování, kde byla zahrnuta pouze jedna laboratoř (jedna metoda, jediná obsluha a malé změny vlivů ostatních zdrojů nejistoty ve srovnání s mezilaboratorním porovnáváním). Navzdory uznávané dovednosti pracovníků zúčastněných laboratoří, mohou rozdíly v technice rozkladu vzorku nebo rozdíly způsobené různou použitou instrumentací při mezilaboratorním porovnávání změnit nejistotu koeficientem 3, jak je patrné ze srovnání dvou přístupů.

Musíme také zmínit, že se ISO 5725 běžně aplikuje pouze na jedinou metodu, což nebyl případ této studie. Různé analytické techniky, které byly použity, mají různé parametry z hlediska preciznosti. To může také přispět k objasnění nesrovnalostí mezi výsledky obou přístupů, kde modelování bylo použito pouze u jedné metody a mezilaboratorní porovnávání zahrnovalo různé metody.

#### 6 Literatura

[1] Feinberg M. et al., Accred. Qual. Assurance (2002), 7, 403 – 408.

## PŘÍKLAD 2

### VYHODNOCENÍ NEJISTOTY PŘI STANOVENÍ TVAROVÉHO INDEXU KAMENIVA

Sektor	Měřená veličina/ Matrice	Metoda	Přístupy k vyhodnocení nejistoty	
stavebniny	tvár částic / hromada kameniva	geometrická/ hmotnostní	modelování	mezilaboratorní validace

#### 1 Scénář a specifikace měřené veličiny

Stavební průmysl zachází s kamenivem ve velkých množstvích. Vlastnosti těchto materiálů jsou určovány rozměrovými, mechanickými a chemickými zkouškami. Jedním z geometrických kritérií pro jejich použitelnost je tvar částic (fragmentů). Fragmenty víceméně kubického tvaru jsou většinou technologicky snadněji a ekonomicky efektivněji zpracovatelné než fragmenty podlouhlé a ploché. Mimoto v betonových směsích s vyšším podílem fragmentů s většími plochami povrchu se zvyšuje potřeba pojiva a rostou materiálové náklady. Měřenou veličinou je hmotnost podílu podlouhlých částic ve vzorku kameniva.

#### 2 Postup měření

Zkušební metoda pro stanovení kvantitativního podílu částic nežádoucího tvaru je popsána v normě EN 933-3. Materiál je promyt, vysušen a zvážen ( $M_1$ ) a potom proset přes kovová síta s čtvercovými otvory. Hmotnosti jednotlivých frakcí jsou zaznamenány. Potom jsou jednotlivé frakce prosety na mřížkových sítích, stanovených pro danou velikost frakce. Hmotnost frakce částic, jejichž délka  $l$  je jednoznačně větší než šířka  $w$  (poměr  $l/w$  je větší než 3) a projdou sítím ( $M_2$ ). Průměrná hodnota podílu uvedených hmotností, vyjádřená v %, je tvarový index (*Flakiness index*) –  $FI$ , který je tradičně a v normě vyjádřen v  $M$  (%).

$$FI = \frac{M_2}{M_1} \cdot 100 \%$$

#### 3 Vyhodnocení nejistoty měření

##### 3.1 Přístup modelováním

Výpočet je založen na analýze zdrojů nejistoty podle GUM pro  $FI = 9 M$  -%. Na základě jednoduchého matematického modelu je postup zkoušky rozdělen na 9 kroků:

1. Vzorkování a redukování vzorků
2. Sušení vzorku
3. Zvážení zkušební vzorku
4. Prosetí na sítích se čtvercovými otvory na určenou velikost frakcí
5. Zvážení jednotlivých frakcí
6. Prosetí jednotlivých frakcí na mřížkových sítích
7. Zvážení hmotnosti propadu jednotlivých frakcí
8. Výpočet výsledků pro všechny frakce
9. Stanovisko k výsledkům

Pro výpočet kombinované standardní nejistoty byly použity příspěvky výše uvedených složek nejistoty. Nejistota není funkcí  $FI$  uvnitř uvažovaného rozsahu. Více podrobností najdete v odkazu [2].

##### 3.2 Přístup mezilaboratorní validací

Norma EN 933-3 poskytuje údaje pro mez reprodukovatelnosti. Pro hodnoty mezi 8 M-% až 20M-% je dána konstantní hodnota  $R = 5 M$  -% (tj.  $s_R = 1,8M$  -%). Údajem M-% je vyjádřena hmotnost podle uvedené normy.

#### 4 Porovnání odhadů nejistoty

Odhad nejistoty získaný přístupem	
modelováním	mezilaboratorní validací
<b>2,6 %</b>	<b>1,8 %</b>

Pozn.: všechny hodnoty jsou v M-%.

#### 5 Závěr

Odhady zkušebních podmínek pro přístup modelováním jsou platné pro každodenní situaci laboratoře. Jak odběr vzorku, tak i použité míry vytvářejí předpoklad pro velmi vysokou homogenitu materiálu při jeho redukci, ale u vnitrolaboratorního porovnávání je situace poněkud jiná. Údaje preciznosti zahrnují obvykle jen částečně vlivy vzorkování a redukování. Směrodatná odchylka by měla být proto podstatně nižší než kombinovaná standardní nejistota pocházející z výše uvedeného přístupu modelováním. Proto je možné považovat hodnotu  $u_c = 2,6 \%$  za výstižnou.

#### 6 Literatura

- [1] EN 933-3:1997/2003, *Test for geometrical properties of aggregates – Part 3: Determination of particle shape – Flakiness index.*
- [2] Hinrichs, W. (January 2003), *Example for estimating the measurement uncertainty in building materials testing*, [http://141.63.4.16/docs/EL\\_04-11\\_03\\_419.pdf](http://141.63.4.16/docs/EL_04-11_03_419.pdf).



Obrázek vlevo ukazuje hromady předmětného kameniva používaného pro silniční stavby. Na obrázku vpravo jsou prostředky pro výběr částic požadovaného tvaru. Mřížkové síto je nezbytné pro zkoušení podle EN 933-3, zvláštní posuvné měřítko je potřebné pro alternativní zkoušku podle EN 933-4.

## PŘÍKLAD 3

### VYHODNOCENÍ NEJISTOTY MĚŘENÍ VELIKOSTI OTVORŮ DRÁTĚNÝCH SÍT

Sektor	Měřená veličina/ Matrice	Metoda	Přístupy k vyhodnocení nejistoty	
průmyslový výrobek	rozměry ok/ drátěné síto	geometrická metoda	modelování	mezilaboratorní validace

#### 1 Scénář a specifikace měřené veličiny

V mnoha technických oblastech se používají drátěná síta a drátěná pletiva. Jsou nepostradatelná např. při procesech filtrace a separace anebo v tiskařství. Rozsah síťových otvorů je obvykle od 20  $\mu\text{m}$  až 125 mm.

Zkušební postupy výrobních norem pro stanovení světlosti  $w$  síťových ok nezachází do podrobností. Podle normy ISO 3310-1 se musí *"změřit velikosti otvoru síta při použití vhodného zařízení, které má přesnost odečtu buď 1  $\mu\text{m}$ , nebo čtvrtinu tolerance průměrné velikosti otvoru síta, podle toho, co je větší"*. Další informací je doporučení pro zvětšování při použití optických metod a pokyny pro namátkové kontroly otvorů sít, měření odchylek tvarů a rozměrů.

#### 2 Metoda měření

V praxi jsou podmínky měření a měřicí instrumenty velmi rozdílné s ohledem na značnou rozdílnost rozměrů ok a štěrbin sít. V tomto příkladu se výsledky týkají měření výrobků z ocelového drátu digitálním posuvným měřítkem s přesností odečítání 0,01 mm v rozsahu od 2 do 32 mm.

#### 3 Vyhodnocení nejistoty měření

##### 3.1 Přístup modelováním

Analýza podle GUM zahrnuje následující zdroje nejistoty:

- kalibrace posuvného měřítka
- zacházení s posuvným měřítkem
- obsluha
- zkušební postup
- záznamy (přenos chyb)

Je všeobecně známou skutečností, že nejistota způsobená různou velikostí otvorů sít u vzorků významně přispívá k celkové nejistotě výsledku zkoušky. Mezilaboratorní porovnání bylo proto "ušita na míru" tak, aby vliv nejistoty ze vzorku byl zanedbatelný. Nejistota byla určena, s použitím přístupu modelováním, jak pro příznivé, tak i nepříznivé podmínky měření.

##### 3.2 Přístup mezilaboratorní validací

Pět vzorků kovového pletiva s oky o rozměrech přibližně 2mm, 4mm, 8mm, 16mm a 32mm bylo stabilizováno a zasláno 18 mezinárodním účastníkům mezilaboratorní porovnávací zkoušky. Všechna síta ve vzorku musela být změřena, aby vliv nehomogenity materiálu byl zanedbatelný. Směrodatné odchylky opakovatelnosti a reprodukovatelnosti byly stanoveny podle ISO 5725-2.

#### 4 Porovnání odhadů nejistoty

Odhad nejistoty získaný přístupem	
modelováním	mezilaboratorní validací
<b>0,034 / 0,107</b>	<b>0,03 / 0,09</b>

Ve všech případech jsou nižší čísla platná pro příznivé podmínky (přesnost měřidel a zařízení, zručná obsluha seznámená s odbornou problematikou atd.). Vyšší čísla jsou platná pro nepříznivé podmínky (nejsou kalibrační etalony použitých měřidel, omezený odečet u použitých přístrojů atd.).

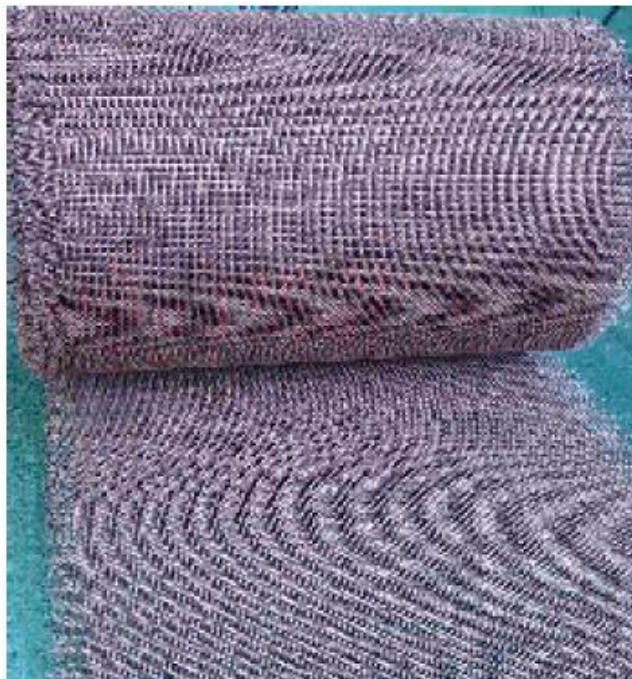
Všechny hodnoty uvedené v tabulce jsou v mm.

## 5 Závěr

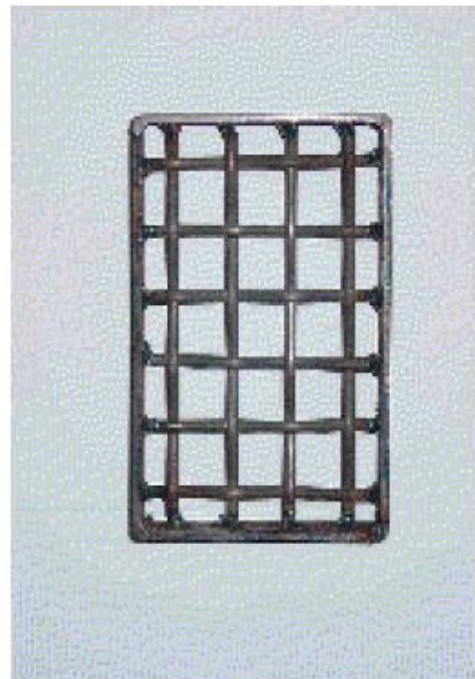
Hodnota nejistoty získané přístupem modelováním a pro příznivé podmínky ( $\approx 34 \mu\text{m}$ ), a dále hodnota pro směrodatnou odchylku v podmínkách opakovatelnosti ( $\approx 30 \mu\text{m}$ ), získaná z mezilaboratorního srovnání, jsou čísla velmi podobná. Je velmi pravděpodobné, že příznivé podmínky jsou všeobecně dány v případě opakování měření. Můžeme proto považovat matematický model podle GUM za vhodný a hodnotu kombinované standardní nejistoty za správnou.

Kombinovaná standardní nejistota pro nepříznivé podmínky ( $\approx 107 \mu\text{m}$ ) je zhruba o 20 % větší než směrodatná odchylka v podmínkách reprodukovatelnosti ( $\approx 90 \mu\text{m}$ ). V tomto oboru je výkonnost laboratoře při mezilaboratorním porovnávání zkoušek lepší než u rutinních laboratorních zkoušek. Je proto pravděpodobné, že směrodatná odchylka reprodukovatelnosti je menší, než by skutečně byla za nepříznivých podmínek. Navíc odhady pro výpočet zahrnují systematické vlivy (jako je např. nekalibrované posuvné měřítko). Ale protože ne všichni účastníci nepoužívají nekalibrovaná měřítka v mezilaboratorním porovnávání, je výstižné, že nejistota je blíže k maximu než k minimální mezi.

Dodatečná poznámka: koeficient 3, vyjadřující rozdíl mezi směrodatnými odchylkami opakovatelnosti a reprodukovatelnosti měření, je značný. Není to nic divného: zatímco výsledky vnitropodnikových zkoušek se ukazují být dobrou základnou pro udržování konzistentnosti v řízení výroby, působí zkoušení výrobků třetí stranou širší rozptýlení v tomto odvětví.



Průmyslové drátěné síto



Vzorek použitý pro mezilaboratorní srovnávací zkoušky

## 6 Literatura

[1] ISO 3310-1:2000, *Test sieves – Technical requirements and testing – Part 1: Test sieves of metal wire cloth.*

- [2] ISO 9044:1999, *Industrial woven wire cloth – Technical requirements and testing.*
- [3] ISO 14315:1997, *Industrial wire screens – Technical requirements and testing.*
- [4] Hinrichs, W. (2005), *Characterization of a unified measurement method and validation of specific procedures for the determination of the mesh size of steel wire screens* (in German); Schriftenreihe des Instituts für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig, Heft 184, March 2005.
- [5] DIN ISO 5725-2:2002-12, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.*

## PŘÍKLAD 4

### POROVNÁVÁNÍ A KOMBINOVÁNÍ VYPOČTENÉ A EXPERIMENTÁLNÍ VARIABILITY - STUDIE NEJISTOTY PŘÍPRAVY VZORKU V CHEMICKÉ ANALÝZE

Sektor	Měřená veličina/ Matrice	Metoda	Přístupy k vyhodnocení nejistoty	
chemické analýzy	stopové kovy/ různé	MS s izotopickým zředováním	modelování	vnitrolaboratorní validace

#### 1 Situace

U chemických analýz jsou matematické modely měřicích postupů často neúplné, a tak vstupní veličiny rovnic (nebo algoritmů) používaných pro výpočet konečných výsledků ze získaných údajů nezahrnují všechny závažné zdroje nejistot. V důsledku toho kombinovaná nejistota, vypočítaná z nejistot přisuzovaných vstupním veličinám, je podhodnocením skutečné nejistoty. První upozornění na neúplnost bilance nejistot se může získat porovnáním kombinované standardní nejistoty vypočítané ze získaných příspěvků nejistoty se směrodatnou odchylkou, získanou ze série opakovaných nezávislých stanovení. Pokud je vypočítaná standardní nejistota nižší než empiricky zjištěná směrodatná odchylka, existuje důvodná domněnka, že některé příspěvky nejistoty v celkové bilanci chybí. Často se v těchto případech jedná o příspěvky nejistoty vyvolané přípravou vzorku a jeho nehomogenitou. Tyto vlivy by se v podstatě mohly zahrnout do rovnic (nebo algoritmů) formou korekčních faktorů, ale odhad přidružené nejistoty se často nemůže učinit přímo. Proto byl vyvinut přístup pro odhad příspěvku kombinované nejistoty z přípravy vzorku a souvisejících vlivů s použitím směrodatné odchylky získané z výsledků dosažených na paralelních podvzorcích.

#### 2 Zásady

V případě tohoto měření se stanovují dva následující odhady nejistoty:

$u_{\text{model}}$  kombinovaná standardní nejistota vypočítaná z matematického modelu postupu měření, tj. z bilance nejistot měření podle rovnice měření s použitím nejistot vstupních údajů;

$s_{\text{rep}}$  empirická směrodatná odchylka získaná z opakovaných měření.

Jestliže  $u_{\text{model}}$  se shoduje se  $s_{\text{rep}}$ , je to možno považovat za potvrzení odhadu nejistoty získaného modelováním. Pokud je ale hodnota  $u_{\text{model}}$  nižší než  $s_{\text{rep}}$ , je odhad nejistoty modelováním nedostatečný. V takovém případě je možné provést opravu odhadu nejistoty kombinováním.

Když kombinujeme dva odhady, je nutno vyloučit dvojí započítání. Za tím účelem se musí určit a vyčíslit příspěvky těch zdrojů nejistot, které jsou společné jak pro  $u_{\text{model}}$ , tak i  $s_{\text{rep}}$ . To se provede následovně:

$$(1) \quad u_{\text{rev}} = \sqrt{u_{\text{model}}^2 + s_{\text{rep}}^2 - u_{\text{var}}^2}$$

V této rovnici je  $u_{\text{rev}}$  kombinovaná (snad kompletní) standardní nejistota, která zahrnuje příspěvky zdrojů nejistot pro  $u_{\text{model}}$  a  $s_{\text{rep}}$ . Třetí položka v součtu pod odmocninou  $u_{\text{var}}$  je sdružený příspěvek ze všech zdrojů nejistot společných pro  $u_{\text{model}}$  a  $s_{\text{rep}}$ . Tato společná

nejistota se získá z upraveného výpočtu nejistoty, vymezeného pouze na ty vstupní údaje bilance nejistot, jejichž chyba měření přispívá k variabilitě výsledků opakovaných měření.

### 3 Postup

Níže uvedený postup se používá pro případy, u nichž je předem známo, že soubor nejistot je neúplný – příprava vzorku není zahrnuta. Cílem je:

- (i) zkoumat zda příspěvek nejistoty z přípravy vzorku je závažný;
- (ii) odhadnout velikost tohoto příspěvku;
- (iii) zahrnout příspěvek do revidovaného odhadu nejistoty.

**Krok 1:** Standardní nejistota  $u_{\text{model}}$  je vypočítána propagací nejistot přisuzovaných vstupním údajům v algoritmu měření. V tomto souboru nejistot není příspěvek z přípravy vzorku zahrnut.

**Krok 2:** Směrodatná odchylka  $s_{\text{rep}}$  je stanovena z výsledků získaných pro paralelní podvzorky). Zde je nejistota z přípravy vzorku obsažena mezi dalšími příspěvky *variability*.

**Krok 3:** Údaje získané v krocích 1 a 2 se porovnají. Jestliže  $u_{\text{model}} \geq s_{\text{rep}}$ , je to známka toho, že příspěvek z přípravy vzorku není závažný a postup se může ukončit (ale věnujte pozornost poznámce níže). Jestliže je  $u_{\text{model}} < s_{\text{rep}}$ , je odhad nejistoty modelováním nedostatečný a naznačuje to, že příspěvek nejistoty z přípravy vzorku je významný.

**Krok 4:** S použitím bilance nejistot z algoritmu měření pro krok 1 se výpočet omezené nejistoty provede tak, že bude zahrnovat pouze nejistoty těch vstupních údajů, jejichž chyba měření přispívá k variabilitě opakovaných výsledků podle kroku 2. To se provede tak, že ostatní nejistoty se položí rovny nule a získáme tak kombinovanou standardní nejistotu  $u_{\text{var}}$ .

**Krok 5:** Redukovaná směrodatná odchylka  $s_{\text{samp}}$ , která odpovídá variabilitě přípravy vzorku, se vypočítá podle vztahu

$$(2) \quad s_{\text{samp}} = \sqrt{s_{\text{rep}}^2 - u_{\text{var}}^2}$$

**Krok 6:** Revidovanou standardní nejistotu  $u_{\text{rev}}$  vypočítáme kombinací  $u_{\text{model}}$ , získanou v kroku 1 a  $s_{\text{samp}}$ , vypočtenou v kroku 5

$$(3) \quad u_{\text{rev}} = \sqrt{u_{\text{model}}^2 + s_{\text{samp}}^2} = \sqrt{u_{\text{model}}^2 - u_{\text{var}}^2 + s_{\text{rep}}^2}$$

Jestliže se požaduje, aby standardní nejistota byla vyjádřena pro průměr z  $n$  opakovaných měření, pak je výpočet nejistoty nutné upravit následujícím způsobem:

$$(4) \quad u_{\text{rev}} = \sqrt{u_{\text{model}}^2 - u_{\text{var}}^2 + \frac{s_{\text{rep}}^2}{n}}$$

Výše uvedený postup může být upraven záměnou pořadí kroků 3 a 4 a porovnáním  $s_{\text{rep}}$  s  $u_{\text{var}}$ , odhad modelováním tak zahrne variabilitu měření. Dokonce, i když je  $u_{\text{model}}$  větší  $s_{\text{rep}}$  a  $u_{\text{var}}$  menší  $s_{\text{rep}}$  ukazuje to, že bilance nejistot je nedostatečná a příspěvek z přípravy vzorku je závažný.



## 4 Diskuze

Směrodatná odchylka  $s_{\text{samp}}$  slučuje příspěvky nejistot ze všech náhodných vlivů, které nejsou zahrnuty v rovnici měření. Mohou to být i další vlivy kromě přípravy vzorku. Skladba  $s_{\text{samp}}$  však neodpovídá většině praktických cílů. Roztřídit  $s_{\text{samp}}$  by se mohlo dosáhnout vhodným uspořádáním opakování a použitím analýzy rozptylu. Například, variabilita odpovídající přípravě vzorku a variabilita měření se mohou v zásadě oddělit provedením opakovaných měření na každém připravovaném vzorku. V daném případě je IDMS měření jednou z měřících operací s přidáním odměřeného množství izotopicky obohaceného materiálu a je provedeno před přípravou vzorku, a měření se tudíž nemohlo provádět nezávisle na přípravě vzorku.

Vstupní nejistoty pro výpočet  $u_{\text{var}}$  musí být vyhrazeny pouze pro náhodné vlivy. Například jestliže se vážení provádí při každé přípravě vzorku, pak jen opakovatelnost vážení by měla být zahrnuta ve výpočtu, protože systematický vliv z kalibrace vah se nemění v průběhu opakovaných příprav vzorků. Přesto v praxi členění nejistot vstupů na náhodné a systematické není nutné, protože ani náhodné ani systematické vlivy nejsou dominantní.

Pro příklad analýzy izotopickým zředováním, který je uveden níže, měl přístup dva cíle:

- (a) získat komplexní nejistotu, když se vychází z neúplné bilance nejistot,
- (b) stanovit odhad nejistoty z přípravy vzorku, která chyběla.

Pokud je (a) jediným cílem, je jednodušším postupem sloučení empiricky stanovené směrodatné odchylky s kombinovanou standardní nejistotou, získanou z redukované bilance nejistot, omezeného pouze na příspěvky nejistot ze systematických vlivů.

## 5 Aplikace: Stanovení kadmia izotopovou zředovací hmotnostní spektrometrií s termální ionizací (ID-TIMS)

Tento případ izotopické zředovací hmotnostní spektrometrie používá poměrně jednoduchou rovnici měření. Hlavní proměnné jsou měření podílu izotopů a výsledky vážení s nejistotami, u nichž převládá náhodná variabilita určená jako nejistoty způsobem A. Dalšími proměnnými jsou tabulkové hodnoty, na které se vztahuje odhad nejistoty podle způsobu B. Výsledky měření jsou vypočítány následovně:

$$C_x = C_y \cdot \left[ \frac{M_x \cdot m_y}{M_b \cdot m_x \cdot h_{x;b}} \cdot \frac{R_y - R_{xy}}{R_{xy} - R_x} \right] - \text{blank} ,$$

kde

$$m_y = w_y \cdot f_{\text{buo};y} \cdot f_{\text{lin}} \cdot f_{\text{temp}} \cdot f_{\text{cal}} \quad ; \quad m_x = w_x \cdot f_{\text{buo};x} \cdot f_{\text{lin}} \cdot f_{\text{temp}} \cdot f_{\text{cal}} \cdot f_{\text{lod}}$$

$$f_{\text{buo};x} = \frac{1 - \delta_{\text{air}} / \delta_{\text{ref}}}{1 - \delta_{\text{air}} / \delta_{\text{samp}}} \quad ; \quad f_{\text{buo};y} = \frac{1 - \delta_{\text{air}} / \delta_{\text{ref}}}{1 - \delta_{\text{air}} / \delta_{\text{spike.sol}}} \quad ; \quad f_{\text{lod}} = \frac{100 - lod}{100}$$

Veličina	Definice
$f_{\text{buo}; x}$ $f_{\text{buo}; y}$	součinitel korekce na vztlak pro hmotnost vzorku a přidavek
<i>blank</i>	výsledek slepého vzorku
$h_{x; b}$	relativní zastoupení přidaného izotopu ve vzorku
$M_b$ $M_x$	molární hmotnosti přidavku a analytu
$m_x$ $m_y$	hmotnosti roztoku vzorku a přidavku ve směsi
$w_x$ $w_y$	navážky roztoku vzorku a přidavku ve směsi
$R_{xy}$ $R_y$ $R_x$	pozorované isotopické poměry (a/b) ve směsi, přidavku a vzorku
$f_{\text{lod}}$	korekční faktor na suchou hmotnost vzorku (ztráta sušením)
<i>lod</i>	vlhkost vzorku (ztráta sušením) v % hmotnosti
$f_{\text{evap}}$	korekční faktor odparu přidavku roztoku
$\delta_{\text{air}}$ $\delta_{\text{ref}}$ $\delta_{\text{sample}}$ $\delta_{\text{spike . sol}}$	hustota vzduchu, referenční hmotnosti, roztoku vzorku a roztoku přidavku
$C_y$	obsah přidaného izotopu v roztoku přidavku
$f_{\text{lin}}$	korekční faktor linearity vah
$f_{\text{temp}}$	korekční faktor na teplotní koeficient citlivosti vah
$f_{\text{cal}}$	korekční faktor referenční hmoty pro části
$C_x$	výsledný hmotnostní obsah analytu ve vzorku

Byly použity izotopy  $a = \text{Cd}^{112}$  a  $b = \text{Cd}^{113}$ ; izotop  $\text{Cd}^{113}$  byl použit jako izotop v přidavku.

Korekční faktory vah  $f_{\text{lin}}$ ,  $f_{\text{temp}}$  a  $f_{\text{cal}}$  jsou zde uvedeny pouze pro možné započítání přidružených nejistot. Jejich implicitní hodnota je jedna, ale mají nenulovou nejistotu. Při této aplikaci bylo měřeno kadmium v splaškovém kalu v rámci mezinárodního mezilaboratorního porovnávání. Nejistota měření byla vyhodnocena následujícím způsobem:

- 1) Standardní nejistota  $u_{\text{model}}$  byla vypočítána (numerickou derivací) z nejistoty všech proměnných v rovnici IDMS s použitím počítačového programu "GUM workbench".  
 $u_{\text{model}} = 0,017 \mu\text{g/g}$ .
- 2) Směrodatná odchylka  $s_{\text{rep}}$  byla vypočítána z výsledků získaných na 5 nezávisle zpracovaných podvzorcích (směrodatná odchylka 5 hodnot).  
 $s_{\text{rep}} = 0,041 \mu\text{g/g}$ .
- 3) Protože směrodatná odchylka  $s_{\text{rep}}$  byla vyšší než standardní nejistota  $u_{\text{model}}$ , odhad nejistoty modelováním byl jasně nedostatečný a signalizoval, že příspěvek nejistoty z přípravy vzorku je významný. Proto postup pokračoval dalším krokem.
- 4) Byla vypočítána nejistota  $u_{\text{var}}$  jako v kroku 1 s použitím bilance nejistot podle rovnice IDMS, s omezením na ty proměnné, jejichž hodnoty byly stanoveny předem, nezávisle pro každý podvzorek. Jsou to:
  - i) hmotnost podvzorku ( $w_x$ ),

ii) hmotnost  $\text{Cd}^{113}$  - přídavku roztoku ( $w_y$ ) a

iii) podíl izotopu ve směsi ( $R_{xy}$ ).

Nejistoty všech dalších proměnných (které jsou stejné pro všechny směsi) se uvažují rovné nule.

$$u_{\text{var}} = 0,013 \text{ } \mu\text{g/g}.$$

5) Redukovaná směrodatná odchylka  $s_{\text{samp}}$  byla získána jako rozdíl  $s_{\text{rep}}$  a  $u_{\text{var}}$

$$s_{\text{samp}} = (0,0412 - 0,0132)^{1/2} = 0,039 \text{ } \mu\text{g/g}.$$

6) Revidovaná nejistota  $u_{\text{revised}}$  byla vypočítána sloučením  $u_{\text{model}}$  a  $s_{\text{samp}}$ .

$$u_{\text{rev}} = (0,0392 + 0,0172)^{1/2} = 0,042 \text{ } \mu\text{g/g}.$$

Výše vypočítaná nejistota odpovídá výsledku jednotlivého stanovení. Pro stanovení střední hodnoty z  $n$  opakovaných stanovení by měla být směrodatná odchylka  $s_{\text{rep}}$  nahrazena

$s_{\text{rep}}/\sqrt{n}$ . To pak poskytuje

$$u_{\text{rev}} = (0,041^2/5 + 0,017^2 - 0,013^2)^{1/2} = 0,021 \text{ } \mu\text{g/g}.$$

## PŘÍKLAD 5

### STANOVENÍ AMONIAKÁLNÍHO DUSÍKU VE VODĚ – OVĚŘENÍ ODHADU NEJISTOTY

Sektor	Měřená veličina/ Matrice	Metoda	Přístup k		
			odhadu	verifikaci	
životní prostředí	amoniakální dusík/ mořská voda	spektrofotometrická metoda s indofenolem	údaje z vlastní validace a údaje z PT	vnitřní řízení kvality	PT

*Zde prezentujeme příklady různých cest, kterými mohou laboratoře ověřit své odhady nejistot.*

#### 1 Přístupy ověřování odhadů nejistot

Příklad je z chemického měření – koncentrace amoniakálního dusíku ve vodě v rozsahu 70 až 300 µg/l při použití spektrofotometrické metody s indofenolem specifikované v ISO 11732. Požadovaná úroveň nejistoty měření je 10 % (nebo lepší) úrovně deklarovaného rozsahu koncentrace; u nižších úrovní obsahu je 20 % úroveň nejistoty dostatečná. Při použití přístupu podle Nordtest (část 2.4), provedla laboratoř odhad nejistoty měření pro požadovaný rozsah koncentrace v pitné vodě, a získala standardní nejistotu 3,2 % a odpovídající rozšířenou nejistotu ( $k = 2$ ) 6,4 %. Tato hodnota je menší než směrodatná odchylka reprodukovatelnosti  $s_R$  uvedená v ISO metodě, která je při koncentraci 200 µg/l  $s_R = 10$  %; laboratoř si proto přeje ověřit nižší odhadovanou nejistotu použitím nezávislého důkazu.

##### (a) Ověřování používající reprodukovatelnost $s_{RW}$ uvnitř laboratoře

Hodnota  $s_{RW}$  je 1.5 % pro kontrolní vzorek pokrývající celý analytický postup. A to je (při použití faktoru 2) hodnota těsně menší než standardní nejistota, což je obvyklé.

##### (b) Ověřování založené na výsledcích dosažených laboratoří při účasti v programu zkoušení způsobilosti (PT)

Laboratoř se v posledních letech zúčastnila několika PT. Zkoušenými materiály při PT jsou mořská voda, poněkud rozdílný typ vzorku s všeobecně nižší koncentrací. Výsledky pro vzorky, které jsou uvnitř daného rozsahu anebo v těsné blízkosti, jsou uvedeny v tabulce 1; všechny jsou na dolní mezi deklarovaného rozsahu. Jelikož je známo, že relativní nejistota měření se zvyšuje s klesajícím obsahem amonného iontu, tyto údaje z PT reprezentují kontrolu 'nejhorším případem'. Čtyři uvedené výsledky ukazují střední kvadratickou relativní chybu 4,5 %, která je na první pohled vyšší než očekávaných 3,2 %. Přesto chí-kvadrát test poskytuje p-hodnotu 0,09, která není dostačující pro vyloučení shody s nejistotou 3,2 %. Dále je chybu RMS (root mean square, střední kvadratická) možné přinejmenším částečně přičítat vychýlení okolo 4 %. Tato skutečnost se dá vysvětlit vysokou koncentrací sodíku v mořské vodě, který je známou příčinou pozitivního vychýlení metody. U sladké (pitné) vody je proto možné očekávat, že výkon bude významně lepší.

PT č.	Stanovená hodnota $x_{ref}$	Hodnota zjištěná laboratoří $x_i$	Vychýlení laboratoře $(x_i - x_{ref}) / x_{ref}$
	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/l}$	%
1	61	63	2,5
2	57	62	7,3
3	102	105	3,2
4	84	87	3,5

Tab. 1 – Stanovení amoniakálního dusíku ( $\mu\text{g N/l}$ ) v mořské vodě – výsledky z PT  
(zdroj: Haarvard Hovind, NIVA Norway, únor 2006)

## 2 Závěr

Souhrnným zjištěním tedy je, že neexistuje žádný přesvědčivý důvod k úpravě standardní nejistoty 3,2 % pro normální pracovní rozsah ve sladké vodě. Prozíravý management laboratoře by však přesto přezkoumal rozsah úrovní amonných iontů u běžných vzorků; jestliže jsou četné při dolní mezi rozsahu, nebo vzorky mají vysoký obsah sodíku, pak je rozumné shromáždit další důkazy a možná zvýšit deklarovanou nejistotu pro spodní část rozsahu koncentrace do té doby, než bude k dispozici silnější důkaz pro sladkou vodu.

## 3 Literatura

ISO 11732:2005 Jakost vod - Stanovení amoniakálního dusíku -  
Metoda průtokové analýzy (CFA a FIA) se spektrofotometrickou detekcí.

## PŘÍKLAD 6

### NEJISTOTA MĚŘENÍ V OPTICKÉ EMISNÍ SPEKTROMETRII

Sektor	Měřená veličina/ Matrice	Metoda	Přístupy k odhadu nejistoty	
analýza kovů	obsah zinku/ slitina	optická emisní spektrometrie - OES	validace ve vlastní laboratoři	data z mezilaboratorního porovnání

#### 1 Předmět studie

Objasněme blíže některé praktické přístupy k odhadování nejistot při analýzách kovů metodou OES. Cílem je:

- Definovat některé praktické postupy pro nejistoty měření metodou OES.
- Najít hlavní příspěvky nejistoty.
- Redukovat potřebnou dobu a náklady.
- Potvrdit odhady nejistot údajů z mezilaboratorních porovnávání.

#### 2 Postupy odhadu nejistoty

Postupy popsané v tomto příkladu zahrnují:

- Přístup validace samotnou laboratoří, založený na verifikaci návaznosti s použitím CRM (certifikovaných referenčních materiálů) [1].
- Odhad nejistoty z údajů mezilaboratorního porovnání nebo údajů PT.

##### 2.1 Přístup validace samotnou laboratoří, založený na verifikaci návaznosti s použitím CRM (certifikovaných referenčních materiálů)

Cílem tohoto postupu je ověřit návaznost (tj. nepřítomnost významného vychýlení) použitím CRM a vypočítat nejistotu analytického postupu pomocí těchto údajů. Postup by pak byl platný pro vzorky s hodnotami koncentrací a maticí podobnými CRM a s analytickým postupem pod statistickou kontrolou.

Analýzy by se měly provádět za podmínek mezilehlé preciznosti (různé dny, analytici, atd.). Postup výpočtu nejistoty se provede postupem popsaným v [1].

##### 2.1.1 Zásady

Přístup zahrnuje následující kroky, založené na obvyklém postupu validace.

##### Krok 1: Ověření návaznosti

Pro ověření návaznosti (to jest nepřítomnosti významného vychýlení) porovnáme zjištěnou průměrnou hodnotu  $x$  s certifikovanou hodnotou  $x_{CRM}$  použitím *Studentova t-testu*. Pro úzký měřicí rozsah můžeme předpokládat, že (absolutní) vychýlení je konstantní. Příslušná rovnice pak je:

$$(1) \quad t_{cal} = \frac{|x_{CRM} - \bar{x}|}{\sqrt{u_{CRM}^2 + \frac{s^2}{n}}},$$

kde:

$u_{CRM}$  = standardní nejistota CRM ( $U_{CRM} / k$ ),  
 $s$  = směrodatná odchylka výsledků.

Jestliže není nalezeno významné vychýlení, pokračujeme krokem (2).

## Krok 2: Nejistota z verifikace návaznosti

Jestliže vychýlení není významné, je analytická metoda návazná. Přesto ale zavedeme složku nejistoty spojenou s postupem užitým při ověření návaznosti. Příslušná rovnice je následující:

$$(2) \quad u_{trac} = \sqrt{u_{CRM}^2 + \frac{s^2}{n}}$$

## Krok 3 : Nejistota procesu analýzy

Stejně jako předtím je tento komponent odhadnut ze směrodatné odchylky (náhodných chyb) analytického postupu za předpokladu, že vzorky budou podobné, co se týče koncentrace CRM, a metoda je pod účinným řízením kvality.

Standardní nejistota se pak vypočítá následovně:

$$(3) \quad u_{proc} = s$$

## Krok 4 : Výpočet kombinované standardní nejistoty

Kombinovaná standardní nejistota  $u_{COM}$  se vypočítá následujícím způsobem:

$$(4) \quad u_{COM} = \sqrt{u_{trac}^2 + u_{proc}^2} = \sqrt{\left(u_{CRM}^2 + \frac{s^2}{n}\right) + s^2}$$

### 2.1.2 Příklad

V průběhu běžných analýz zinku ve vzorcích slitin kovů metodou OMS byl CRM pravidelně analyzován (20krát) v období dvou měsíců. Předpokládá se, že certifikovaná koncentrace zinku v CRM bude blízká úzkému pracovnímu rozsahu metody:  $20 \pm 1$  % váhového podílu zinku.

Všechny níže uvedené údaje jsou hmotnostní zlomek zinku v %.

#### Krok 1: Verifikace návaznosti

Údaje CRM jsou následující:

- Certifikovaná koncentrace zinku v referenčním materiálu  $x_{CRM} = 20,225$  %
- Standardní nejistota certifikované koncentrace zinku  $u_{CRM} = 0,27$  %

Z výsledků opakovaných rozborů CRM byly získány následující hodnoty:

- Průměr z opakovaných rozborů CRM,  $\bar{x} = 20,253$  %
- Směrodatná odchylka výsledků z opakovaných rozborů CRM,  $s = 0,1355$  %

Pro ověření návaznosti výsledků analytické procedury je použita rovnice (1):

$$t_{cal} = \frac{|20,225 - 20,53|}{\sqrt{(0,27)^2 + \frac{(0,1355)^2}{20}}}$$

Tabulková hodnota  $t$  rozdělení přidělená úrovni významnosti 95 % a 19 stupňům volnosti je  $t_{tab}(19; 95\%) = 2,093$ . Takže jsme obdrželi:

$t_{cal} < t_{tab}$  tzn., že analytický postup je návazný - není zde žádný náznak přítomnosti významného analytického vychýlení.

## Krok 2 : Nejistota z ověřování návaznosti

K výpočtu nejistoty pocházející z ověřování návaznosti  $u_{trac}$  se použije rovnice (2):

$$u_{trac} = \sqrt{(0,27)^2 + \frac{(0,1355)^2}{20}} = 0,27$$

## Krok 3: Nejistota procesu analýzy

Pro výpočet standardní nejistoty analytického postupu  $u_{proc}$  je použita rovnice (3):

$$u_{proc} = 0,1355$$

## Krok 4: Výpočet kombinované standardní nejistoty

Kombinovaná standardní nejistota  $u_{COM}$  se vypočítá za použití rovnice (4):

$$u_{COM} = \sqrt{\left( (0,27)^2 + \frac{(0,1355)^2}{20} \right) + (0,1355)^2} = 0,30$$

**Výsledek : kombinovaná standardní nejistota je 0,30 % (Zn)**

## 2.2 Odhad nejistoty měření z informací o mezilaboratorní reprodukovatelnosti odvozené z údajů programu zkoušení způsobilosti

V našem příkladu máme údaje z několika mezilaboratorních porovnání pro sledovaný prvek (Zn). V tomto případě existují dvě volby:

- Použít odchylky vlastní laboratoře od přiřazených hodnot, jak je popsáno v přístupu Nordtest (část 2.4 hlavního textu).
- Použít reprodukovatelnost získanou z účasti na PT jako odhad mezilaboratorní reprodukovatelnosti, který je pak aplikovaný v určitém smyslu obdobně jako použití údajů z mezilaboratorního experimentu, jak to popisuje ISO TS 21748.

V našem případě je použita druhá z těchto voleb v následujících krocích:

- 1) získání odhadů směrodatných odchylek opakovatelnosti a reprodukovatelnosti;
- 2) ověření, že údaje jsou použitelné pro danou jednotlivou laboratoř;
- 3) kontrolování a přizpůsobení se rozdílům pro typ zkoušené položky;
- 4) odhad nejistoty; se započtením dodatečných vlivů.

Poznámka: všechny údaje uvedené níže jsou hmotnostní zlomky zinku v procentech.

### Krok 1: Odhad směrodatné odchylky reprodukovatelnosti $s_R$

Hodnoty  $s_R$  získané z posledního mezilaboratorního porovnávání (9-10 zúčastněných laboratoří, 9 kol) byly následující:

$s_R$	0,2683	0,2572	0,4879	0,3745	0,3387	0,2842	0,2511	0,2034	0,1897
-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Průměrná hodnota  $s_R$  (vypočítaná jako střední kvadratická hodnota) byla  $s_R = 0,308$ .

Údaje uvedené v tabulce níže jsou individuální směrodatné odchylky  $s_r$  jednotlivých laboratoří zúčastněných na mezilaboratorním porovnávání.

	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 4	Lab 5	Lab 6	Lab 7	Lab 8	Lab 9
$s_r$	0,0650	0,0679	0,1824	0,0755	0,0802	0,0911	0,2321	0,0687	0,0712

Průměrná hodnota směrodatných odchylek jednotlivých laboratoří (použití střední kvadratické hodnoty) byla 0,120 a je možné ji použít jako odhad opakovatelnosti laboratoře



obdobně jako směrodatnou odchylku opakovatelnosti získanou mezilaboratorním experimentem podle ISO 5725.

### **Krok 2: Ověření, že údaje jsou použitelné pro jednotlivou laboratoř**

ISO TS 21748 vyžaduje, aby laboratoř prokázala, že svým vychýlením a opakovatelností patří do souboru laboratoří, které se podílely na odhadu reprodukovatelnosti. To se může prokázat dvěma způsoby. Za prvé vnitrolaboratorní validace prokáže zanedbatelné vychýlení. Za druhé výsledky účasti laboratoře v PT z předmětných kol jsou přijatelné ve všech cyklech a poskytují dobrý důkaz o kontrole vychýlení a preciznosti (rozptýlení výsledků z PT zahrnuje jak vychýlení, tak opakovatelnost laboratoře). Konečně, laboratoř se zúčastnila PT a její vnitrolaboratorní preciznost je blízká odhadu směrodatné odchylky opakovatelnosti (viz výše).

### **Krok 3: Stanovení významnosti vlivu materiálu**

Údaje z PT jsou získány na zkoušených materiálech, které vykazují co nejtěsnější podobnost běžnému laboratornímu vzorku a koncentraci zinku; není zde tedy potřeba přizpůsobovat se koncentraci nebo dalším rozdílům zkoušeného materiálu.

### **Krok 4: Odhad standardní nejistoty**

Střední kvadratická hodnota z hodnot  $s_R$  poskytne dobrý odhad typického výkonu laboratoří provádějících tento typ analýz. Žádné jiné vlivy nelze pokládat za významné; např. materiály pro PT jsou ve stejné formě jako rutinní vzorky, takže není třeba zohledňovat rozdíly v přípravě vzorků. Podle zásad ISO TS 21748 se může tedy odhadovaná hodnota  $s_R$  přímo použít jako odhad standardní nejistoty:

$$u_{INT} = \text{střední kvadratická hodnota } (s_R) = 0,308$$

**Výsledek: standardní nejistota je 0,31 % (Zn)**

## **3 Souhrn**

<b>PŘÍSTUP</b>	<b>STANDARDNÍ NEJISTOTA (hmotnostní zlomek Zn v %)</b>
Validace samotnou laboratoří	<b>0,30</b>
Mezilaboratorní srovnání	<b>0,31</b>

## **4 Závěr**

Oba přístupy poskytly obdobné hodnoty nejistoty měření. Jelikož mezilaboratorní údaje pravděpodobně pokrývají většinu (pokud ne všechny) významných zdrojů nejistoty pro tento druh měření, potvrzují tak výsledky získané přístupem založeným na využití jediného CRM v jednotlivé laboratoři.

Takový přístup jednotlivé laboratoře využívá informace vytvořené v procesu hodnocení výkonnosti daného analytického postupu. Odhad nejistoty tímto přístupem je výhodný v tom, že úsilí věnované kontrole přesnosti se může využít pro výpočet nejistoty dalších rutinních měření. Přesto by se mělo vzít v úvahu, že přístup validací jednotlivou laboratoří má i nedostatky dané omezeními při validaci přesnosti postupu měření za použití jediného materiálu. Proto je prospěšné, pokud je to možné, potvrdit získané hodnoty údajů z mezilaboratorních porovnání nebo je kombinovat.

## **5 Literatura**

[1] Maroto, A., Boqué, R., Riu, J, F.X. Rius (1999), *Evaluating uncertainty in routine analysis*, Trends Anal Chem **18**, (9-10), 577-584.

## PŘÍKLAD 7

### ZKOUŠKY TVRDOSTI PODLE ROCKWELLA

Sektor	Měřená veličina/ Matrice	Metoda	Přístupy k	
			odhadu	ověření
zkoušky materiálu	tvrdost podle Rockwella/ vzorek kovu	měření hloubky vtisku	údaje z vlastní validace	údaje z PT

#### 1 Zkoušky tvrdosti – všeobecné principy

Zkoušky tvrdosti se provádějí různými tradičními metodami. Výsledky zkoušek se proto neuvádějí v SI jednotkách, ale ve specifických stupnicích tvrdosti v závislosti na použité metodě.

Několik metod je normalizováno, například podle Brinella [1], Vickerse [2] a Rockwella [3] a každá z nich definuje svoji vlastní stupnici tvrdosti. Neexistuje žádný obecný postup pro převod výsledků z jedné stupnice do ostatních.

Ve všech případech je speciálně tvarované tělísko vtlačováno definovanou silou do vzorku zkoušeného materiálu. Rozměry takto vytvořeného vtisku v materiálu (hloubka, průměr nebo úhlopříčka) se měří.

Stupnice tvrdosti jsou definované, například v mezinárodních normách [1-3] popisem metody včetně specifikace relevantních tolerancí významných veličin s vymezením podmínek prostředí. Stupnice je na národní úrovni realizována primárními etalony strojních zařízení, které jsou používány pro kalibraci primárních referenčních destiček tvrdosti. Tyto primární referenční destičky tvrdosti jsou přenosové etalony, které jsou používány pro kalibraci zkušebních zařízení v kalibračních laboratořích. Prostřednictvím těchto kalibračních zařízení produkují kalibrační laboratoře referenční destičky [5], které jsou používány jako standardní přenosové etalony pro kalibraci zkušebních zařízení pro měření tvrdosti na úrovni uživatelů. Vedle tzv. nepřímé kalibrace, založené na (primárních) referenčních destičkách, jak je popsáno výše, je prováděna přímá kalibrace zkušebních zařízení pro zkoušky tvrdosti, která zahrnuje například

- zatěžovací sílu,
- tvar vnikajícího tělíska,
- měřicí systém vtisku,
- zkušební cyklus.

Zatímco nepřímá kalibrace je prováděna vždy před zahájením série měření, přímá kalibrace je používána v delších intervalech, např. ročně.

Odhad nejistoty měření při zkoušení tvrdosti může vycházet v zásadě z přímé kalibrace, jak je popsáno v odkazu [4]. Tento příklad je však zaměřen na odhad nejistoty v případě nepřímé kalibrace.

#### 2 Zkouška tvrdosti podle Rockwella

Podle normy [3] je při zkoušce tvrdosti podle Rockwella (stupnice C) ve dvou krocích vtlačováno do zkušební vzorku materiálu diamantové vnikací tělísko kuželového tvaru a jmenovitého rozměru [6]. V prvním kroku je aplikována předběžná zkušební síla  $F_0 = 98,07$  N po dobu méně než 3 s. V rozmezí od 1 do 8 s se zatěžovací síla zvětší o  $F_1 = 1373$  N na celkovou sílu  $F = 1471$  N, která musí být aplikována po dobu  $4 \pm 2$  s. Pak je síla  $F_1$  uvolněna a při zbývajícím předběžném zatížení silou  $F_0$  je měřena hloubka vtisku  $h$ . Tvrdost podle Rockwella (stupnice C) je pak stanovena ze vztahu:

$$(1) \quad \text{Tvrdost podle Rockwella} = 100 - \frac{h}{0,002} ;$$

Například tvrdost podle Rockwella 60 HRC odpovídá hloubce vtisku  $h = 0,08$  mm.

## 2.1 Odhad nejistoty měření odvozený z nepřímé kalibrace

V dodatku G odkazu [3] jsou uvedeny dvě metody odhadu nejistoty měření, založené na nepřímé kalibraci, tj. na použití certifikované referenční destičky. V obou případech je provedeno 5 měření referenčních destiček a 5 měření zkušebních vzorků.

### Postup bez vychýlení (bias) - metoda 1

Rozšířená nejistota měření  $U$  je dána vztahem

$$(2) \quad U = k \cdot \sqrt{u_E^2 + u_{CRM}^2 + u_{\bar{H}}^2 + u_{\bar{x}}^2 + u_{ms}^2} ,$$

kde:

$u_E$	nejistota z maxima tolerovatelného vychýlení podle odkazu 6
$u_{CRM}$	nejistota certifikované hodnoty
$u_{\bar{H}}$	nejistota z 5 měření referenční destičky
$u_{\bar{x}}$	nejistota z 5 měření zkušebního vzorku
$u_{ms}$	nejistota rozlišení měřicího systému

Výsledek měření pak je

$$(3) \quad \bar{X} = \bar{x} \pm U$$

### Postup s vychýlením (bias) - metoda 2

Druhá metoda je použitelná např. pro laboratoře, které používají regulační diagramy. Jsou potřeba přinejmenším dvě série měření referenčních destiček ( $n=5$ ). Z těchto dvou sérií měření je odvozena průměrná hodnota vychýlení (rovnice 5) a její standardní nejistota  $u_b$ .

$$(4) \quad b_i = \bar{H}_i - \bar{X}_{CRM,i}$$

$$(5) \quad \bar{b} = 0,5 \cdot (b_1 + b_2)$$

Pro tuto metodu je rozšířená nejistota dána vztahem:

$$(6) \quad U_{corr} = k \cdot \sqrt{u_b^2 + u_{CRM}^2 + u_{\bar{H}}^2 + u_{\bar{x}}^2 + u_{ms}^2}$$

Výsledek měření může být také korigován na vychýlení<sup>2)</sup>

$$(7) \quad \bar{X}_{corr} = (\bar{x} - \bar{b}) \pm U_{corr}$$

nebo vychýlení může být přidáno k rozšířené nejistotě:

$$(8) \quad \bar{X}_{ucorr} = \bar{x} \pm (U_{corr} + |\bar{b}|)$$

---

<sup>2)</sup> V odpovídající rovnici v odkazu [3] není vychýlení odečteno, ale chybně připočteno.

POZNÁMKA: zdá se, že v rovnicích (2) a (6) je nadhodnocena rozšířená nejistota. Pokud výraz  $(u_{CRM}^2 + u_H^2)$  odráží nejistotu naměřeného rozdílu mezi průměrnou hodnotou měření u referenční destičky a certifikovanou hodnotou, způsobuje započítání dalších výrazů  $U_E$  nebo  $U_b$  jakési dvojitě započítání stejného vlivu. Ale na druhé straně  $U_b$  v rovnici (6) představuje prvek mezilehlých podmínek, zatímco další výrazy vázané k preciznosti jsou odvozené z podmínek opakovatelnosti. Mimoto tento poněkud konzervativní odhad nejistoty může kompenzovat některé další prvky nejistoty, jako je např. příprava vzorku, které nejsou jednoznačně zahrnuté v těchto modelech.

Numerický příklad postupu odhadu rozšířených nejistot podle rovnic (2) nebo (6) podle odkazu [3], je uveden v následující tabulce

Tab. 1: Numerický příklad z odkazu [3]

naměřené hodnoty	průměr	směrodatná odchylka	standardní nejistota
	$\bar{X} = 60,82$		0,15 <sup>Pozn. 1</sup>
$H_{1i}$ : 60,7; 60,9; 61,0; 61,1; 61,1	$\bar{H}_1 = 60,96$	0,17	0,09 <sup>Pozn. 2</sup>
$H_{2i}$ : 60,7; 60,8; 60,8; 61,0; 61,1	$\bar{H}_2 = 60,88$	0,16	-
$x_i$ : 60,3; 61,2; 61,5; 62,1; 63,1	$\bar{x} = 61,64$	1,04	0,53 <sup>Pozn. 2</sup>

Pozn. 1: odvozeno z rozšířené nejistoty  $U = 0,30$  uvedené v certifikátu dělením 2.

Pozn. 2: vypočteno použitím Studentova rozdělení  $t$  podle  $u = t \cdot s / \sqrt{n}$  s  $t = 1,14$  a  $n = 5$  a úrovně spolehlivosti 68% (úroveň  $1\sigma$ ).

Z maximální přípustného vychýlení  $u_{E,2r} = 1.5$  HRC podle [6] a rozlišení měřicího systému  $ms$  je možné odvodit:

$u_E = \frac{u_{E,2r}}{2,8} = 0,54$	dělitel 2,8 je použit podle [9], kde $u_{E,2r}$ je interpretována jako mez reprodukovatelnosti
$u_{ms} = \frac{ms}{2 \cdot \sqrt{3}} = 0,03$	Pro $ms$ je předpokládáno rovnoměrné rozdělení

Rozšířené nejistoty se mohou nyní vypočítat podle rovnice (2) nebo (6). Jak se očekávalo v prvním případě (rovnice 2), rozšířená nejistota  $U = 1,6$  HRC je vyšší než v druhém případě podle rovnice 6 :  $U_{corr} = 1,1$  HRC (koeficient rozšíření  $k = 2$  v obou případech).

## 2.2 Výsledky zkoušení způsobilosti

V roce 2005 *Institut für Eignungsprüfungen (IfEP)* organizoval mezinárodní zkoušení způsobilosti (PT) pro měření tvrdosti materiálu podle Rockwella [7]. Podle zvoleného programu tohoto PT byly účastníkům zaslány tři referenční destičky různé tvrdosti (cca 50 HRC, 55 HRC a 65 HRC) a vzorek standardního materiálu. Byl hodnocen výkon laboratoří z hlediska pravdivosti a opakovatelnosti jejich měření referenčních destiček oproti požadavkům specifikovaným v tabulce 5 odkazu [6]. V odkazu [7] jsou také uvedeny nejistoty měření související s těmito výsledky účastníků PT. Nejistoty byly vypočítány poskytovatelem

PT metodami popsanými výše v odstavci 2.1, které vycházejí z údajů poskytnutých účastníky. Výsledky jsou následující:

metoda 1 (rovnice 2):  $1,1 \text{ HRC} \leq U \leq 1,65 \text{ HRC}$  (pro většinu účastníků);

metoda 2 (rovnice 6):  $0,35 \text{ HRC} \leq U_{\text{corr}} \leq 5 \text{ HRC}$  (pro většinu účastníků).

Jak je uvedeno výše, podle metody 2 lze očekávat nižší hodnoty nejistoty. Je tedy na první pohled překvapující, že pro většinu zúčastněných laboratoří je vyšší odhad nejistoty podle metody 2. Jedním z důvodů je, že laboratoře nevykonávaly v průběhu PT dvě série měření stejné referenční destičky a metoda 2 nemohla být přesně aplikována. Poskytovatel PT musel vzít v úvahu série měření dvou destiček různé tvrdosti (50 HRC a 55 HRC). Navíc se ukázalo, že v rozsahu mezi 50 HRC a 55 HRC se vyskytly specifické fyzikální jevy, které ztížily toto srovnání [8].

Výsledky měření vzorků standardního materiálu byly poskytovatelem PT zveřejněny, ale nebyly vzaty v úvahu při hodnocení výkonu laboratoří. Střední hodnota z těchto výsledků je přibližně 52,8 HRC a většina výsledků leží v rozsahu  $\pm 1,5 \text{ HRC}$ .

Takže nejistoty měření stanovené podle metody 1 korespondují zcela dobře s těmito výsledky a také s odhady nejistot měření uvedenými v odstavci 2.1.

### 3 Závěr

V případě nepřímé kalibrace byly použity dva rozdílné přístupy, vycházející buď z maximálních dovolených tolerancí definovaných v příslušné normě [6], nebo z údajů používaných zkušebních zařízení pro měření tvrdosti získaných např. z regulačních diagramů. Přístup 1 obvykle produkuje vyšší nejistoty. Odhad nejistoty popsaný v odkazu [3], je poměrně přímočarý a může se použít v laboratoři přímo.

Odhady nejistoty jsou docela dobře porovnatelné s výsledky mezilaboratorního porovnání tvrdosti podle Rockwella, uvedené v odkazu [7].

### 4 Literatura

[1] ISO 6506-1:2005, *Metallic materials - Brinell hardness test – Part 1: Test method*.

[2] ISO 6507-1:2005, *Metallic materials - Vickers hardness test – Part 1: Test method*.

[3] ISO 6508-1:2005, *Metallic materials - Rockwell hardness test – Part 1: Test method (scales A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T)*.

[4] EA-10/16, *EA Guidelines on the Estimation of Uncertainty in Hardness Measurements*, October 2001, [www.european-accreditation.org](http://www.european-accreditation.org).

[5] ISO 6508-3:2005, *Metallic materials - Rockwell hardness test – Part 3: Calibration of reference blocks (scales A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T)*.

[6] ISO 6508-2:2005, *Metallic materials - Rockwell hardness test – Part 2: Verification and calibration of testing machines (scales A, B, C, D, E, F, G, H, K, N, T)*.

[7] Institut für Eignungsprüfungen, *Final report on a proficiency test on Rockwell HRC hardness test (HRC 2005)*, February 2006, [www.eignungspruefung.de](http://www.eignungspruefung.de).

[8] C. Weißmüller, Institut für Eignungsprüfungen, private communication.

[9] ISO 5725-1:1994, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1: General principles and definitions*.

## PŘÍKLAD 8

### STANOVENÍ KADMIA A FOSFORU V ZEMĚDĚLSKÉ PŮDĚ – POROVNÁNÍ METOD VYHODNOCENÍ SE ZAMĚŘENÍM NA NEJISTOTU PŘI VZORKOVÁNÍ

Sektor	Měřená veličina / Matrice	Metoda	Přístupy k odhadu nejistoty	
environmentální analýzy	obsahy prvků/ zemědělská půda	vzorkování / spektrometrie, fotometrie	modelování	vnitrolaboratorní validace

#### 1 Specifikace

##### Měřená veličina

Průměrný hmotnostní zlomek kadmia (Cd) a fosforu (P) v ornici (viz cíl), stanovený z vzorků odebraných za podmínek popsaných v protokolu vzorkování.

##### Cíl

Ornice z horní vrstvy obdělávaného pole o rozloze 143 x 22 m (0,32 ha)

##### Postup vzorkování

Vzorkování odběrem vrstvených vzorků, hustota vzorkování přibližně 20 odběrů/ha, hloubka 30 cm, používání půdního vrtáku. Vzorek je upravován opakovaným dělením (kvartováním), sušením na vzduchu a proséváním na zrna zeminy o velikosti < 2 mm.

##### Metody analýzy

Cd: Grafitová píčka - Zeeman AAS (atomová absorpční spektrometrie), přímé dávkování pevných vzorků;

P: Fotometrické stanovení, metoda s Ca-acetátem-laktátem (CAL).

#### 2 Přístup modelováním

Údaje jsou převzaty z příkladu dokumentovaného v [1].

Vyhodnocení se opíralo se o empirický model (používání nominálních korekčních faktorů  $f = 1 \pm u_f$ ), kde příspěvky ( $u_f$ ) z jednotlivých vlivů se určily průzkumnými měřeními. Bilance nejistot a kombinovaná standardní nejistota pro hmotnostní zlomek kadmia (0,32 mg/kg) a fosforu (116 mg/kg) byla získána následujícím způsobem.

Vliv	Relativní standardní nejistota (%)	
	Cd	P
Výběr bodu (náhodné variace)	5,4	2,9
Výběr bodu (vychýlení)	1,0	0,5
Hloubka (materializace vzorku)	3,5	3,7
Dělení (6 x rozdělit na polovinu)	3,7	3,3
Sušení (rovnováha vlhkosti)	1,0	1,0
Analýzy (údaje řízení kvality)	5,2	9,7
Kombinovaná standardní nejistota	9,1	11,0

### 3 Přístup validací samotnou laboratoří

Postup s nestranným opakováním vzorkování (včetně fyzikálního zpracování vzorku) byl prováděn 6 vzorkaři. Získané laboratorní vzorky byly analyzovány ve stejné laboratoři za podmínek opakovatelnosti (stejná laboratoř, stejné vybavení, stejný operátor, krátké období).

Vzorkař	Výsledky (µg/g)	
	Cd	P
PN 1	0,314	109
PN 2	0,304	114
PN 3	0,345	130
PN 4	0,313	112
PN 5	0,313	121
PN 6	0,350	112
$s_{\text{samp}}$	0,019 (6,0 %)	7,4 (6,6 %)

Preciznost těchto opakovaných měření  $s_{\text{samp}}$  zahrnuje všechny vlivy vzorkování a přípravy vzorku, projevující se při použití daného postupu vzorkování.

Nejistoty spojené se systematickými vlivy dané podmínkami vzorkování podle tohoto postupu - tj., vychýlení vzorkování - nejsou zahrnuty. Avšak bilance nejistoty stanovená zjištěním jednotlivých vlivů (viz část 2) ukazuje, že vychýlení vzorkování lze považovat za zanedbatelné, pak

$$u_{\text{samp}} = s_{\text{samp}}$$

V údajích z analýz je zahrnuta pouze preciznost opakovatelnosti. Pro obecné tvrzení o nejistotě výsledků měření se musí zvážit ještě další příspěvky z analytického postupu.

Dostupné údaje analytického řízení kvality se lišily pro oba analyty:

#### Kadmium:

- Příspěvek nejistot z vnitrolaboratorních změn byl odhadnut z každodenních analýz CRM jako:  
 $u_{\text{lab}} = s_{\text{Rw}} = 2,7\%$ .
- Nejistota z vychýlení laboratoře  $\Delta$  se nemusí uvažovat, protože výsledky jsou korigovány použitím vychýlení z každodenního měření CRM [2].
- Nejistota certifikované hodnoty daného CRM je  $u_{\text{ref}} = 2,7\%$ .

#### Fosfor:

Směrodatnou odchylku reprodukovatelnosti z mezilaboratorního porovnání je možné považovat za odhad nejistoty, spojený s mezilaboratorní variabilitou, vychýlením metody a referenční hodnotou:

$$U_{\text{lab}/\Delta/\text{ref}} = s_R = 9,5\%$$

Kombinovaná standardní nejistota pro celý postup měření je pak dána vztahem:

$$u_{\text{meas}} = \sqrt{u_{\text{samp}}^2 + u_{\text{lab}}^2 + u_{\Delta}^2 + u_{\text{ref}}^2}$$

Protože preciznost vzorkování je významným příspěvkem nejistoty a protože příslušný počet opakování je nízký, bude koeficient rozšíření  $k$  potřebný pro rozšířenou nejistotu větší než 2

pro spolehlivost okolo 95 %. Příloha G dokumentu *GUM* doporučuje používat *Studentovo* rozdělení  $t$  pro nízké efektivní stupně volnosti.

Jako přibližná alternativa se může použít směrodatná odchylka z opakovaných měření, násobená součinitelem  $t$  pro  $1-\alpha = 0,68$  (rozsah  $1\sigma$ ), před slučováním příspěvků nejistot (ke srovnání příklad 7, tabulka 1, poznámka 2)\*. Příslušný součinitel pro  $df = 5$  je roven  $t = 1,11$ .

Tento přístup poskytuje po sloučení všech příspěvků nejistoty pro kadmium  $u_{\text{meas}} = 7,7 \%$  a pro fosfor  $u_{\text{meas}} = 12 \%$ . Tato čísla reprezentují standardní nejistotu výsledků měření od jednoho vzorkaře.

\* Poznámka: všimněte si ale, že rozšíření směrodatné odchylky součinitelem  $t$  pro  $1-\alpha = 0,68$  nenahrazuje zpravidla rozdíl u  $k$  při 95% anebo vyšší úrovni spolehlivosti při velmi nízkém počtu efektivních stupňů volnosti, kdy by se měla použít příslušná hodnota  $t$  k určení  $k$ .

#### 4 Porovnání výsledků z obou přístupů

Nejistoty z jednotlivého uplatnění postupu vzorkování jsou následující:

Analyt	Standardní nejistota	
	Přístup modelováním (bilance)	Přístup s vnitrolaboratorní validací
Cd	9,1 %	7,7 %
P	11 %	12 %

#### 5 Závěr

Ze souladu hodnot odhadů nejistot získaných použitím obou přístupů je možné dospět k závěru, že u přístupu modelováním nebyl přehlédnut žádný významný vliv. Výhodou přístupu modelováním je, že bilance nejistot umožňuje stanovit, které kroky postupu by si zasloužily zlepšení. Pro fosfor je to zřejmě analytické stanovení jako rozhodující zdroj nejistoty, které si vyžaduje další vývoj k potlačení výkyvů mezi laboratořemi. U kadmia jsou však čtyři hlavní vlivy se srovnatelnými příspěvky. V tomto případě se musí uvažovat s každým z vlivů pro optimalizaci provedení celého postupu.

#### 6 Literatura

- [1] *Estimation of measurement uncertainty arising from sampling (example A6)*, Eurachem/Eurolab/CITAC/Nordtest Guide 2007 (český překlad Kvalimetrie 15, EURACHEM-CZ 2008 viz [www.eurachem.cz](http://www.eurachem.cz)).
- [2] Kurfürst, U. (Ed.), *Solid Sample Analysis – Direct and Slurry Sampling using GF-AAS and ETV-ICP*, Springer Verlag Heidelberg, New York 1998.



## PŘÍKLAD 9

### REZIDUA PESTICIDŮ V POTRAVINÁCH

Sektor	Měřená veličina/ Matrice	Metoda	Přístupy k	
			odhadu	ověření
potravinový řetězec	organochlorové pesticidy a polychlorované bifenyly	plynová chromatografie/ hmotnostní spektrometrie	údaje z vnitrolaboratorní validace	údaje ze zkoušení způsobilosti

Organochlorové pesticidy a polychlorované bifenyly jsou monitorovány, aby se zabezpečila co nejlepší praxe při jejich používání a shoda s požadavky předpisů z hlediska jejich výskytu v potravinách. K detekci těchto pesticidů se obvykle používají multireziduální metody, tj. že jednotlivé měření poskytne kvantitativní odhady pro mnoho různých pesticidů.

Pro rutinní monitoring a předběžné sledování vyžaduje klient nejistoty nižší než 50% stanovené hodnoty (pro 95% spolehlivost). Laboratoř identifikovala hlavní zdroje nejistoty postupu měření, včetně vyhodnocení příspěvků vážení, kalibrace, čistoty referenčních materiálů a odměrných činností. Tyto jsou však téměř zanedbatelné ve srovnání s hlavním zdrojem nejistoty, kterým je u očekávaných nízkých úrovní koncentrací v potravinách velká náhodná proměnlivost mezi jednotlivými stanoveními. Připomínáme, že u metod dokumentovaných laboratořích se vyžaduje, aby jejich analytická výtěžnost a preciznost byla validována pro výrazně odlišné potraviny, takže se očekává, že odhad nejistoty bude možné aplikovat na široký okruh materiálů.

#### 1 Odhad nejistoty při využití údajů z validace v jednotlivé laboratoři

Nejistota, která má původ ve variabilitě mezi jednotlivými vzorky, byla odhadnuta z validačních experimentů vlastní laboratoře, při kterých jsou do reprezentativního zkušebního materiálu přidávána známá množství jednotlivých pesticidů; tyto experimenty poskytnou odhady celkového vychýlení a výtěžnosti. Ty také zahrnují účinky změny typu vzorku a (uvnitř třídy pesticidů) změnu pesticidu. Provedlo se minimálně osm opakovaných přídávků a stanovení hodnot pro každý typ materiálu. Průměrná hodnota výsledné směrodatné odchylky byla považována za nejistotu související s náhodnou variabilitou\*. Vychýlení nebylo při porovnání indikováno jako významné. Odhady vnitrolaboratorní nejistoty laboratoře pro dva poměrně krajní typy vzorků jsou uvedeny v tabulce 1 níže. Pro informaci, mezilaboratorní rozptýlení, nalezené ve studiích výkonnosti metody (mezilaboratorní experiment vedený podle např. ISO 5725) je typicky okolo 20-30 % jako RSD. V běžném používání podléhá metoda kritériím řízení kvality, které vyžadují opakovat měření, jestliže se výsledky kontrolních vzorků odchylojí o více než  $\pm 30\%$  od předpokládaných hodnot. Vzorky pro řízení kvality se připravují přidáváním sady známých množství pesticidů do náhodně vybraného zkušebního materiálu.

**Tabulka 1: Odhady nejistoty laboratoře**

Druh vzorku	Analyt <sup>Pozn. 1</sup>	Odhad nejistoty (RSD <sup>Pozn. 2</sup> )
Ovoce a zelenina	Organochlorové pesticidy	0,17 (17 %)
Masový výrobek (ledvinový tuk)	Organochlorové pesticidy	0,18 (18 %)

Pozn. 1: „Analyt“ = chemický materiál, který je předmětem zájmu. Odpovídající měřenou veličinou je koncentrace analytu, obvykle uváděná jako hmotnostní zlomek.

Pozn. 2: vyjádřena jako relativní směrodatná odchylka

## 2 Srovnání s výsledky zkoušení způsobilosti

Laboratoř se každý rok účastní přibližně čtyř cyklů zkoušení způsobilosti (PT). Každý pokrývá zhruba 10 různých pesticidů a/nebo PCB (polychlorovaných bifenyly). Použité pesticidy (obvykle přidávané ke zkoušenému materiálu poskytovatelem PT) nejsou nutně shodné od jednoho cyklu měření k druhému; souvislé údaje jsou tedy dostupné jen pro malý rozsah materiálů. Typ vzorku se mění a pokrývá v skromné míře rozsah materiálů. Reprezentativní údaje laboratoře pro posledních osm cyklů jsou uvedeny v tabulce 2.

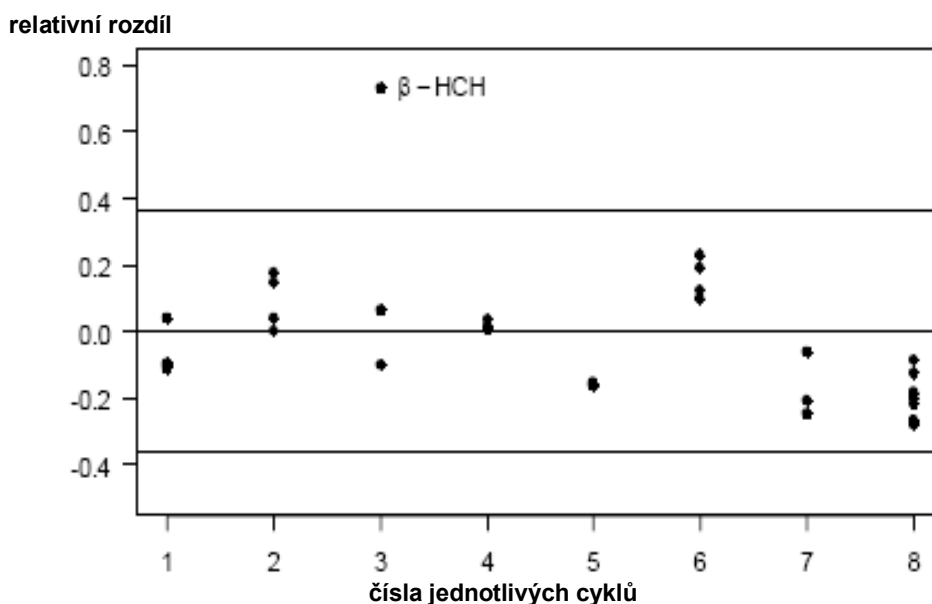
Žádný jednotlivý materiál není zastoupen dostatečně často k provedení spolehlivých testů. Nicméně dané metody jsou vhodné k pokrytí rozdílných pesticidů a v podstatě se stejnou relativní nejistotou. Je tedy vhodné posuzovat všechny dostupné rozdílnosti jako jeden soubor, přinejmenším v první aproximaci.

Jednoduchá grafická kontrola (Obr. 1) ukazuje, že všechny výsledky, až na jeden, jsou v rozsahu očekávaném na základě odhadu nejistoty laboratoře. Ojedinelý odlehlý výsledek (který také způsobil nepříznivé z- skóre v této skupině údajů) byl identifikován jako chyba při manuální kalibraci u jednotlivého pesticidu, která se projevila pouze jednou v této sadě údajů.

Směrodatná odchylka vzájemných rozdílů zbývajících údajů je 0,15, která, i když se nejedná exaktně o relativní směrodatnou odchylku, může být srovnávána s očekávanou relativní směrodatnou odchylkou 0,17 – 0,18. Pozorovaná směrodatná odchylka je nižší než předpokládaná nejistota, aplikace chí-kvadrát testu však ukazuje, že neexistuje žádný důkaz, který by naznačoval, že odhad nejistoty je příliš malý (ve skutečnosti chí-kvadrát pravděpodobnost pro směrodatnou odchylku 0,147 oproti očekávané hodnotě 0,18, při  $n = 32$  je 0,92).

S výjimkou odlehlého výsledku pro  $\beta$ -HCH v 3. kole je možné konstatovat, že údaje získané účastí laboratoře na zkoušení způsobilosti, jsou silnou podporou pro daný odhad vnitrolaboratorní nejistoty.

**Obrázek 1: Výsledky PT pro organochlorové pesticidy**



Obrázek ukazuje vzájemné odchylky od přiřazené hodnoty a jejich uskupení v jednotlivých cyklech měření pro řadu různých pesticidů a PCB. Těchto osm kol představuje dvouletou účast laboratoře na programu zkoušení způsobilosti. Horizontální linie na hodnotě  $\pm 0,36$

jsou přibližné hranice 95% intervalu spolehlivosti, vycházející z odhadu nejistoty laboratoře 18 %.

**Tabulka 2: Výsledky laboratoře při PT měřeních obsahu pesticidů v potravinách**

Cyklus měření	Materiál (matrice)	Pesticid	Přirazená hodnota	Hodnota zjištěná laboratoři	Rozdíl ( $X_i - X_{ref}$ )	Relativní rozdíl ( $(X_i - X_{ref}) / X_{ref}$ )
			$X_{ref}$	$X_i$		
			$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	$\mu\text{g kg}^{-1}$	
1	Rostlinný tuk	heptachlor	64,6	58	-6,6	-0,10
1	Rostlinný tuk	PCB 101	35,4	32	-3,4	-0,10
1	Rostlinný tuk	PCB 52	25,9	23	-2,9	-0,11
1	Rostlinný tuk	p,p'-DDT	65,5	68	2,5	0,04
2	Suš. mléko	cis-chlordan	32,3	38	5,7	0,18
2	Suš. mléko	$\gamma$ -HCH	41	47	6	0,15
2	Suš. mléko	p,p'-DDE	36	36	0	0,00
2	Suš. mléko	trans-chlordan	38,5	40	1,5	0,04
3	Kuřecí maso	$\beta$ -HCH	31,8	55	23,2	0,73
3	Kuřecí maso	p,p'-DDE	34,8	37	2,2	0,06
3	Kuřecí maso	trans-heptachlor epoxid	50	45	-5	-0,10
4	Rostlinný tuk	$\gamma$ -HCH	39,6	41	1,4	0,04
4	Rostlinný tuk	oxychlordan	44,2	45	0,8	0,02
4	Rostlinný tuk	trans-chlordan	64,6	65	0,4	0,01
5	Rostlinný tuk	aldrin	41,4	35	-6,4	-0,15
5	Rostlinný tuk	$\alpha$ -endosulfan	40,6	34	-6,6	-0,16
5	Rostlinný tuk	PCB 101	41,3	35	-6,3	-0,15
5	Rostlinný tuk	quintozen	52,4	NA		
6	Suš. mléko	dieldrin	32,9	37	4,1	0,12
6	Suš. mléko	$\gamma$ -HCH	45,5	56	10,5	0,23
6	Suš. mléko	o,p'-DDT	49,1	54	4,9	0,10
6	Suš. mléko	PCB 52	37,8	45	7,2	0,19
7	Kuřecí maso	$\alpha$ -HCH	30,5	28,6	-1,9	-0,06
7	Kuřecí maso	$\alpha$ -endosulfan	37,2	29,4	-7,8	-0,21
7	Kuřecí maso	pp'-DDT	41,8	31,4	-10,4	-0,25
8	Rostlin. olej	$\gamma$ -HCH	33,7	30,8	-2,9	-0,09
8	Rostlin. olej	oxychlordan	41,6	36,4	-5,2	-0,13
8	Rostlin. olej	PCB 101	46,8	38,1	-8,7	-0,19
8	Rostlin. olej	PCB 118	44,5	32	-12,5	-0,28
8	Rostlin. olej	PCB 138	62,1	49,8	-12,3	-0,20
8	Rostlin. olej	PCB 153	52,6	38,6	-14	-0,27
8	Rostlin. olej	PCB 180	52,3	37,8	-14,5	-0,28
8	Rostlin. olej	PCB 28	26,9	21,1	-5,8	-0,22
8	Rostlin. olej	PCB 52	34,1	27,9	-6,2	-0,18

### **3 Závěr**

Údaje z PT poskytují laboratoři výraznou podporu pro odhad nejistoty založený na validaci údajů.

Stojí za to poznamenat, že údaje z PT mohou tvořit samy o sobě základ pro odhad nejistoty měření, používání rozptýlení relativních rozdílů poskytne přibližný odhad nejistoty vyjádřený relativní směrodatnou odchylkou.

### **4 Literatura**

[1] FAPAS Reports 0536 – 0538: Available from FAPAS secretariat, <http://ptg.csl.gov.uk/>.

## PŘÍKLAD 10

### VYHODNOCENÍ NEJISTOTY V ENVIRONMENTÁLNÍM SEKTORU – SOUHRN Z KOMPLEXNÍ STUDIE

Sektor	Měřená veličina/ Matrice	Metoda	Přístupy k odhadu nejistoty
Environmentální	Různé/ voda a kaly	Různé	PT přístup s využitím údajů reprodukovatelnosti

*Toto je přehled souhrnu PT sledování vody a kalů ve Švédsku, objednaném SWEDAC (originál ve švédském jazyce).*

#### 1 Úvod

Odbor ekologie stockholmské univerzity (ITM) je poskytovatelem programů zkoušení způsobilosti (PT) pověřených SWEDAC pro analýzy matric z oblasti životního prostředí - vody a kalů. Měřenými veličinami jsou obecné parametry kvality vody, jako jsou živiny a kovy.

Z tohoto několikaletého provozování PT byly shromážděny soubory údajů. Pro každou měřenou veličinu byla vypočítána relativní mezilaboratorní směrodatná odchylka v % (variační koeficient) odděleně pro různé úrovně koncentrací a pro různé postupy (analytické techniky / přípravy vzorku).

Pro porozumění principům a tabulkám je malá část textu přeložena a sumarizována níže. Údaje se opírají o několikaletou činnost ITM ve zkoušení způsobilosti (PT), používající Youdenovu metodu.

Úplná zpráva ve švédštině je ke stažení na stránkách SWEDAC :  
[http://www.swedac.se/sdd/swinternet.nsf/webAttDoc/BROH-64ZHRT/\\$File/matosakerhetkemi.pdf](http://www.swedac.se/sdd/swinternet.nsf/webAttDoc/BROH-64ZHRT/$File/matosakerhetkemi.pdf) (prosinec 2006).

#### 2 Souhrn dokumentu *Measurement Uncertainty from Proficiency Testing Data* (Nejistota měření z údajů zkoušení způsobilosti)

Situace, postupy, tabulky a příklady.

Bo Lagerman, Dept. of Environmental Science, Stockholm University.

*Poznámka: zde je uvedena pouze část textu*

##### 2.1 Situace

Od roku 2001 musí všechny akreditované laboratoře u svých akreditovaných postupů uvádět odhady nejistot měření. Tento odhad může být proveden několika různými přístupy:

1. Krok za krokem: bohužel několik složek specifických pro příslušnou laboratoř a postup se nevezme v úvahu a je zde tedy velké nebezpečí chyb v odhadu (poznámka – zde autor odkazuje se na přístup modelováním s příslušnou rovnicí).
2. Certifikované referenční materiály (CRM) v řízení kvality: tento přístup může být užíván pro řadu složek nejistoty specifických pro laboratoř. Je ale obtížné získat vhodné matrice a úrovně koncentrací.
3. Používání údajů z PT studií: zřejmou výhodou zde je, že jsou do odhadu nejistoty také zahrnuty vlivy změn v laboratoři, u obsluhy, postupu a mohou se odhadnout.

Nevýhodou je, že zde neexistuje žádná pravá hodnota parametru a že účastníci mohou operovat v různé úrovni kvality a při použití různých postupů, které mohou poskytovat výsledky s velmi odlišnými nejistotami. Různé postupy se mohou vzít v úvahu odděleným hodnocením, ale je obtížné učinit totéž s proměnnou kvalitou.

## 2.2 Principy odhadu nejistoty z údajů PT

Pro přípravu tabulky byly nejdůležitější dvě věci - odlehle výsledky a koncentrační závislost nejistoty měření.

- Po testování několika metod vylučování odlehle hodnot byl použit způsob založený na statistické metodě krabicových diagramů (*box-plots*). Závislost na koncentraci je uvedena v tabulce parametry K a L.

Kombinovaná standardní nejistota je dána v % jako

$$u = s_R = \frac{K}{x} + L$$

- Použité postupy jsou uvedeny kódem. Příklady kódů jsou v tabulce:  
**AF** = Acid soluble and Flame AAS (Atomic Absorption Spektrometry)  
**AG** = Acid soluble and Graphite furnace AAS  
**AI** = Acid soluble and ICP-OES  
**K** = Acid soluble and ICP-MS  
 Acid soluble = rozklad 7 M kyselinou dusičnou .

Pro kyselý rozklad lučavkou královskou:

**A2F** = Acid soluble (aqua regia) and Flame AAS

Pro rozpuštěný podíl byl použit kód:

**DF** = Dissolved fraction and Flame AAS

Pro analýzy nefiltrovaných vzorků bez kyselého rozkladu byl použit kód:

**NF** = Unfiltered and direct determination with Flame AAS.

## 3 Příklad z tabulky SWEDAC s komentářem

Níže je uvedena tabulka, převzatá z originálu tabulky SWEDAC. Tabulka uvádí, jak byl proveden odhad relativní nejistoty (v %) pro různá stanovení amoniakálního dusíku a niklu ve vodě.

Parameter	Parameter	Metod	Enhet	K	L	Lägsta	Högsta	Matrix
Ammonium som kväve	NH4N	HACH	µg/l	-	13,54	300	-	recipientvatten, avloppsvatten (kommunalt)
Ammonium som kväve	NH4N	ND	mg/l	-	11,17	0,3	-	recipientvatten, avloppsvatten (kommunalt)
Ammonium som kväve	NH4N	NL	µg/l	-	7,287	300	-	recipientvatten, avloppsvatten (kommunalt)
Ammonium som kväve	NH4N	NS	mg/l	0,144	10,90	0,02	-	recipientvatten, avloppsvatten (kommunalt)
Nickel	NI	AF	µg/g	-	37,48	20	-	slam
Nickel	NI	AG/AZ	µg/l	-	15,55	40	-	avloppsvatten (kommunalt, skogsindustri)
Nickel	NI	AG/AZ	µg/l	-	22,15	4	-	recipientvatten
Nickel	NI	AI	µg/l	-	14,20	50	-	avloppsvatten (kommunalt, skogsindustri)
Nickel	NI	AI	µg/g	-	30,44	25	-	slam
Nickel	NI	NG/NZ	µg/l	53,88	11,131	25	500	avloppsvatten (kommunalt, skogsindustri)
Nickel	NI	NG/NZ	µg/l	53,88	11,131	4	-	recipientvatten
Nickel	NI	NK	µg/l	-	7,077	2	-	recipientvatten

**Vysvětlení k tabulce:**

Řádek 1: měřená veličina **NH<sub>4</sub>-N (amoniakální dusík)**; metoda **HACH** ; **u** = 13,54 % od 300 µg/l N-NH<sub>4</sub>, metoda použita pro recipient a odpadní vodu.

Řádek 2: měřená veličina **NH<sub>4</sub>-N**; metoda **ND**; **u** = 11,17 % od 0,3 mg/l N-NH<sub>4</sub>, metoda použita pro recipient a odpadní vodu (aplikační poznámka Tecator 50-84).

Řádek 4: měřená veličina **NH<sub>4</sub>-N**; metoda **NS**; **u** = 11,17 % + 0,144/C<sub>N-NH<sub>4</sub></sub> od 0,02 mg/l N-NH<sub>4</sub> s použitím spektrometrického postupu na bázi chlornanu a fenolu SS 028134 v recipientu a odpadní vodě.

Poslední řádek: měřená veličina **Ni**; metoda **NK** ; **u** = 7,077 % od 2 µg/l Ni; použití ICP-MS pro analýzu nefiltrovaných vzorků přírodní vody

## Závěry a doporučení

Tento dokument s názvem Revize nejistot měření představuje 10 let zkušeností s odhady nejistot měření v různých oblastech zkoušení. Avšak ani po tak dlouhé době není ještě zodpovědné provedení odhadu nejistoty snadné, a je pravděpodobné, že tento stav bude dále trvat. Vyžaduje se následující:

- věnování se věci
- způsobilost v technikách měření,
- spolehlivé znalosti o zkoušené položce,
- základní informovanost o nejistotě měření.

Odhady jednotlivých příspěvků nejistoty je možné získat různými metodami:

- statistickou analýzou série měření (GUM - způsob A), nejčastěji s předpokladem Gaussova rozdělení chyb,
- odhadem, založeným na dalších informacích (GUM - způsob B), využívajícího jednoduchého (trojúhelníkového nebo rovnoměrného) rozdělení pravděpodobnosti k přeměně informací na standardní nejistoty.

Významnou roli při odhadu nejistoty měření hraje samozřejmě množství a kvalita použitých údajů. Jak již bylo zmíněno dříve, umožňuje rozsáhlejší série měření obvykle větší přesnost odhadu nejistoty.

V následujícím kroku jsou výše uvedené jednotlivé příspěvky nejistoty kombinovány do standardní nejistoty, která po vynásobení koeficientem rozšíření (který je obvykle 2) poskytuje rozšířenou nejistotu.

Kompletní odhad nejistoty může být získán různými přístupy, jak je zřejmé z kap. 1. Hlavní přístupy jsou:

- 1 **Přístup modelováním:** nejistota měření se vypočítá pomocí rovnice nebo algoritmu, který definuje měřenou veličinu jako funkci odpovídajících vstupních veličin.
- 2 **Přístup vnitrolaboratorní validací:** nejistota měření se vypočítá z výsledků validace a interního řízení kvality.
- 3 **Přístup mezilaboratorní validací:** nejistota měření se vypočítá z reprodukovatelnosti, odhadované při mezilaboratorních porovnáváních.
- 4 **Přístup zkoušením způsobilosti (PT):** údaje z PT jsou použitelné pro:
  - ověření odhadů nejistoty,
  - odhadování nejistoty měření z reprodukovatelnosti stejným způsobem jako u přístupu s mezilaboratorní validací,
  - odhad vychýlení a nejistoty vychýlení, jako součást odhadu nejistoty měření (Kap. 2).

V praxi je odhad prováděn kombinací dvou anebo více různých přístupů v závislosti na dostupnosti údajů a typu použití.

S ohledem na hodnověrnost těchto metod je potřebné zdůraznit, že neexistuje jejich hierarchie, tzn., že neexistují obecná pravidla, která by preferovala některou z uvedených metod. Výběr metod (pokud existují předpoklady pro několik voleb) by měl vždy odpovídat danému případu a laboratoř má volnost výběru příslušné metody odhadu nejistoty. Odhad nejistoty by měl být ale podložen nebo verifikován a PT zde může sehrát významnou roli, jak je uvedeno v kapitole 3.

Pracovní skupina přeje čtenáři hodně štěstí při vyhodnocování nejistoty!



## Příloha

### Odkazy a doporučená literatura<sup>†</sup>

Tato kapitola uvádí soubor vybraných norem, příruček, knih a webových stránek k problematice nejistoty měření. Základními hledisky pro výběr byla široká použitelnost, všeobecné uznání, dostupnost v anglickém jazyce a samozřejmě limitované povědomí členů pracovní skupiny v době zpracování návrhu této zprávy. Řada dokumentů je bezplatně dostupná přes Internet.

Odkazy na dokumenty a další materiály v ostatních jazycích jsou zpracovány na webových stránkách národních členských organizací Eurolab.

#### Normy a příručky

Základní dokument k nejistotě měření - GUM

[1] *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*

1<sup>st</sup> corr. Edition, ISO, Geneva 1995, ISBN 92-67-10188-9

[ČSN P ENV 13005, *Pokyn pro vyjádření nejistoty měření*. ČNI, Praha 2005].

Příručka pro interpretaci a implementaci GUM v chemické analýze

[2] EURACHEM/CITAC GUIDE: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*

2<sup>nd</sup> Edition, EURACHEM / CITAC 2000 ([www.eurachem.info](http://www.eurachem.info))

[*Stanovení nejistoty analytického měření*. Kvalimetrie 11, (Suchánek M., ed.). EURACHEM-ČR, Praha 2001. ISBN 80-901868-9-0. [www.eurachem.cz](http://www.eurachem.cz)].

Příručky odhadu nejistoty při kvantitativních zkouškách

[3] EUROLAB Technical Report No. 1/2002: *Measurement Uncertainty in Testing*

EUROLAB 2002 ([www.eurolab.org](http://www.eurolab.org)).

[4] EUROLAB Technical Report No. 1/2006: *Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results*, EUROLAB 2006 ([www.eurolab.org](http://www.eurolab.org))

[EUROLAB Technická zpráva. 1/2006. *Pokyn pro vyhodnocení nejistoty měření výsledků kvantitativních zkoušek*. <http://www.eurolabcz.cz/documents.htm>].

[5] EA Guideline EA-4/16: *Expression of Uncertainty in Quantitative Testing*

EA 2003 ([www.european-accreditation.org](http://www.european-accreditation.org))

[*Směrnice EA o vyjadřování nejistoty v kvantitativním zkoušení*. [www.cia.cz](http://www.cia.cz)].

Příručka odhadu nejistoty environmentálních měření

[6] NORDTEST Technical Report 537: *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*

NORDTEST 2003 ([www.nordtest.org](http://www.nordtest.org)).

Příručka pro stanovení nejistoty při kalibraci

[7] EA Guideline EA-4/02: *Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration*

EA 1999 ([www.european-accreditation.org](http://www.european-accreditation.org))

[*Vyjádřování nejistot měření při kalibracích*. [www.cia.cz](http://www.cia.cz)].

---

<sup>†</sup> Seznam literatury byl doplněn o existující české překlady [v hranatých závorkách].

Řada norem pro stanovení údajů o výkonnosti metody, které mají vztah k nejistotě z mezilaboratorních porovnávání

[8] ISO 5725 (6 parts), *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and Results*

[ČSN ISO 5725:1997 *Přesnost (správnost a shodnost) metod a výsledků měření*, části 1-6].

Technická specifikace (předchůdce normy) pro využití údajů o výkonnosti metody z mezilaboratorní studie pro odhad nejistoty měření

[9] ISO/TS 21748, *Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation*

[ČSN P ISO/TS 21748, *Návod pro použití odhadů opakovatelnosti, reprodukovatelnosti a správnosti při odhadování nejistoty měření*. ČNI, Praha 2005].

Doplňující norma zaměřená usnadnit aplikaci GUM a poskytující vazby při využití mezilaboratorních údajů (série ISO 5725)

[10] AFNOR FD X 07-021, *Fundamental standards – Metrology and statistical applications – Aid in the procedure for estimating and using uncertainty in measurements and test results*.

Různá matematická a statistická témata

[11] Supplement No. 1 to the GUM: *Propagation of distributions using a Monte Carlo method* (publication expected 2007; see <http://www.bipm.fr/>).

[12] ISO 13528, *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison*.

[13] ISO/TS 21749 *Measurement uncertainty for metrological applications – Repeated measurements and nested experiments*

[ČSN P ISO/TS 21749, *Nejistoty měření v metrologických aplikacích - Opakovaná měření a hierarchické experimenty*, ČNI Praha 2007]

Příručky automobilového průmyslu o řízení kvality měření

[14] DaimlerChrysler, Ford, General Motors (2002), *Measurement Systems Analysis* 3<sup>rd</sup> Edition, available from Carwin Ltd., UK ([www.carwin.co.uk/qs](http://www.carwin.co.uk/qs)).

Požadavky a doporučení akreditačních organizací týkajících se zacházení s nejistotou měření v akreditovaných zkušebních laboratořích A akreditačních

[15] ILAC Guide G17: *Introducing the Concept of Uncertainty of Measurement in Testing in Association with the Application of the Standard ISO/IEC 17025*

ILAC 2002 ([www.ilac.org](http://www.ilac.org))

[Zavádění koncepce stanovení nejistot zkoušení v návaznosti na aplikaci normy ISO/IEC 17025. [www.cia.cz](http://www.cia.cz)].

[16] APLAC Document TC005: *Interpretation and Guidance on the Estimation of Measurement Uncertainty in Testing*

APLAC 2003 ([www.aplac.org](http://www.aplac.org))

Nejistota měření a posuzování shody

[17] ISO 10576, *Statistical methods – Guidelines for the evaluation of conformity with specified requirements – Part 1: General principles*

[ČSN ISO 10576-1, *Statistické metody - Směrnice pro hodnocení shody se specifikovanými požadavky - Část 1: Obecné principy*. ČNI Praha 2004].

[18] EN ISO 14253-1, *Geometrical product specification (GPS) – Inspection by measurement of workpieces and measuring equipment – Part 1: Decision rules for proving conformance or non-conformance with specifications*  
[ČSN EN ISO 14253-1, *Geometrické požadavky na výrobky (GPS) - Zkoušení obrobků a měřidel měřením - Část 1: Pravidla rozhodování o prokazování shody nebo neshody se specifikacemi*. ČNI Praha 2000].

[19] JCGM Technical Report: *The role of measurement uncertainty in deciding conformance to specified requirements*, Joint Committee for Guides in Metrology (currently draft).

[20] EURACHEM/CITAC Guidance note: *Use of uncertainty information in compliance assessment* (publication expected 2007)

[*Použití informací o nejistotě k posuzování shody*. Kvalimetrie 15, (Suchánek M., ed.). EURACHEM-ČR, Praha 2008 ISBN 80-86322-03-3].

Informační leták přinášející informace zákazníkům zkušebních laboratoří

[21] SP Leaflet: *Important information to our customers concerning the quality of measurement*, SP 2001, see e.g. ([www.eurolab.org](http://www.eurolab.org)).

### **Knihy**

[22] Coleman HW, Steele WG: *Experimentation and Uncertainty Analysis for Engineers* 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, 1999, ISBN 0-471-12146-0.

[23] Lira I: *Evaluating the Measurement Uncertainty* 1<sup>st</sup> Edition, Institute of Physics Publishing Ltd, 2002, ISBN 0-7503-0840-0.

### **Internet**

[24] [www.measurementuncertainty.org](http://www.measurementuncertainty.org): Internet page for measurement uncertainty in chemical analysis, provided by M. Roesslein, EMPA in agreement with the EURACHEM/CITAC Working Group on Measurement Uncertainty and Traceability.

[25] [www.ukas.com/information\\_centre/technical/technical\\_uncertain.asp](http://www.ukas.com/information_centre/technical/technical_uncertain.asp): Internet page for measurement uncertainty provided by UKAS.

[26] <http://physics.nist.gov/cuu/Uncertainty/>: Internet page for measurement uncertainty provided by NIST.

[27] Royal Society of Chemistry (2003), AMC technical brief No. 15, *Is my uncertainty estimate realistic?* (via <http://www.rsc.org/amc/>).