

Standardmääramatuse vähendamine kordusmõõtmistega

Sissejuhatus

Juhuslikest mõjudest põhjustatud määramatuse hinnang saadakse sageli kordusmõõtmistest ja see arvutatakse kui suuruse mõõdetud väärtuste standardhälve s . Kui huvi pakub üksikmõõtmise juhuslikest mõjudest põhjustatud standardmääramatus, siis kasutatakse arvutatud standardhälvet otse. Kui aga tulemusena esitatakse n mõõtmise keskmine \bar{x} , siis standardmääramatus $u_{\bar{x}}$ väheneb mõõtmiste arvu n suurenedes, selliselt et:

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

Näide 1 näitab, kuidas Valem (1) rakendub kui hinnata keskmise mõõtemääramatust, aga mitte üksikute mõõtmiste mõõtemääramatust.

Näide 1

Mahtpipett kalibreeritakse 12 mõõtmisega; arvutatakse keskmine (pipeti ruumala parim hinnang) ja standardhälve. Valem 1 rakendub keskmise standardmääramatuse – kalibreerimise juhuslikust varieeruvusest tingitud määramatuse – hindamiseks. Kui aga kasutada pipetti ühe alikvoodi pipeteerimiseks, siis Valem 1 ei rakendu ja pipeteerimise juhuslikust varieeruvusest tingitud standardmääramatus sellele üksikule mõõtmisele on standardhälve s .

Valemi 1 kehtimiseks peavad kõik mõõtmised olema sõltumatud ja teostatud stabiilse prooviga **samadel** mõõtmistingimustel. Mõõtmistingimused võivad olla näiteks 1) korduvuse tingimused, 2) laborisisese korratavuse tingimused või 3) korratavuse tingimused.

On väga oluline teada, et standardmääramatus, mis on arvutatud Valemi 1 abil, väljendab määramatuse juhuslikku komponenti ainult samadel tingimustel, kus mõõtmised teostati ja on rangelt kehtiv ainult sõltumatute mõõtmiste jaoks.

Mõõtmiste sõltumatuse hindamine võib olla keeruline, kuna ei ole lihtsat ja üldist reeglit. Järgnevad lõigud loetlevad näiteid erinevatest juhtudest, et aidata hinnata, kas valemit 1 võib kasutada või mitte.



Eurachem

A FOCUS FOR
ANALYTICAL CHEMISTRY
IN EUROPE

Näide, mille korral valem (1) kehtib

Mittehomogeensed proovid

Kui proovide mittehomoogeensus mõjutab mõõtemääramatust oluliselt, võib analüütik otsustada mõõta suuremal hulgal alamproove igast proovist, et vähendada standardmääramatust. Kui kõik need mõõtmised teostatakse korduvustingimustel, st samadel mõõtmistingimustel üle kogu mõõtmisprotseduuri, k.a. korduv juhuslik alamproovivõtmine proovist, võib kasutada keskmise standardhälvet, mis on arutatud valemi 1 abil, varieeruvustest tingitud mõõtmemääramatuse hindamiseks korduvustingimustel.

Näited, mille korral valem (1) ei kehti

Järgnevates lõikudes on toodud kaks näidet, kus ei saa rakendada ei standardhälvet ega keskmise standardhälvet ilma andmeid põhjalikumalt analüüsivõimata.

Gruppides teostatud mõõtmised

Kui on olemas sisemise kvaliteedikontrolli andmed mõõtmisprotseduurile, mis sisaldab igapäevast kalibreerimist enne analüüsi teostamist. Tahame arvutada standardmõõtemääramatuse keskväärtusele, mida kasutakse kvaliteedikontrolli graafiku keskjoone määramiseks. Andmed koosnevad kahekordselt mõõdetud stabiilsest kvaliteedi kontrolli proovist, mida on mõõdetud igapäevaselt üle pikema ajaperioodi (näiteks p päeval), mis annab kokku $2p$ mõõtmist, st p arvu gruppe kahe mõõtmise kaupa. Kuna iga paari mõõtmisel on sama kalibreerimisviga, siis need paarid andmestikus ei ole rangelt võttes sõltumatud ja seega ei saa valemit 1 kasutada otse kõikide $2p$ mõõtmiste jaoks. Keskmise määramatust saab kõige lihtsamini arvutada võttes kõikide päevade keskmistest standardjälbe (kokku p keskmist) ja jagades selle standardhälbe \sqrt{p} -ga. Samastel juhtudel võib dispersioonanalüüs samuti kasulik olla. Samaseid põhimõtteid rakenduvad ka teist tüüpi grupeerimiste korral, nt kui grupeeritud on analüüsi teostaja, instrumendi jne põhjal.

Mõõtmine, kui proov või mõõtesüsteem ei ole ajas stabiilne

Teine levinud näide on ajast sõltuvad andmed. Ajast sõltuvus võib olla tingitud mõõtesüsteemi triivist või kontsentratsiooni muutumisest ajas. Sellistel juhtudel on mõõtmise viga osaliselt juhuslik ja osaliselt eelmisest mõõtmisest "üle kantud". Seega ei ole taas mõõtmist mõjutavad vead sõltumatud, sest mingi osa veast on ühine järjestikustele mõõtmisele ning valemit 1 ei saa kasutada. Sellistel juhtudel tuleb andmetöötluseks kasutada keerulisemaid, korrelatsiooni arvesse võtvaid, statistilisi võtteid.

Rohkem infot korreleeruvatele andmetele määramatuse hindamiseks saab leida Eurolabi Tehnilisest raportitest, lisast A.5 (Eurolab Technical Report 1/2006: Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, Appendix A.5 www.eurolab.org).