



---

# **BUDŻETY NIEPEWNOŚCI W AKREDYTOWANYCH LABORATORIACH BADAWCZYCH**

---

**dr inż. AGNIESZKA WIŚNIEWSKA**

SPOTKANIE KOMISJI DS. METROLOGII  
KLUB POLLAB

29.12.2023 r.

---

# WYMAGANIA NORMY PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02

## 7.6 OCENA NIEPEWNOŚCI POMIARU

---



# PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02

## 7.6 OCENA NIEPEWNOŚCI POMIARU



---

Laboratorium powinno **identyfikować składowe niepewności pomiaru**.

Przy ocenie niepewności pomiaru należy wziąć pod uwagę **wszystkie istotne składowe**, w tym wynikające z pobierania próbek, stosując odpowiednie metody analizy.

# PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02

## 7.6 OCENA NIEPEWNOŚCI POMIARU



---

Laboratorium, które wykonuje badania, powinno ocenić niepewność pomiaru.

W przypadku gdy metoda badawcza wyklucza ścisłą ocenę niepewności pomiaru, szacowanie powinno być oparte na wiedzy o zasadach teoretycznych lub praktycznym doświadczeniu w realizacji metody.

### ***Uwaga***

W przypadku gdy niepewność pomiaru wyników została ustanowiona i zweryfikowana dla konkretnej metody, nie jest konieczna ocena niepewności pomiaru dla każdego uzyskiwanego wyniku przy zastosowaniu tej metody, jeżeli laboratorium może wykazać, że zidentyfikowane krytyczne czynniki wpływające są kontrolowane.

# POJĘCIE NIEPEWNOŚCI



---

**Niepewność pomiaru (uncertainty)** – parametr związany z wynikiem pomiaru, który określa przedział wokół wartości średniej, w którym może (na założonym poziomie istotności) znaleźć się wartość oczekiwana.

**Standardowa niepewność pomiaru (standard uncertainty)  $u(x_i)$**  – niepewność pomiaru przedstawiona i obliczona jako odchylenie standardowe.

**Złożona standardowa niepewność (combined standard uncertainty)  $u_c(y)$**  – standardowa niepewność wyniku pomiaru, której wartość jest obliczona na podstawie niepewności parametrów wpływających na wartość wyniku analizy z zastosowaniem ***prawa propagacji niepewności***.

# POJĘCIE NIEPEWNOŚCI



**Rozszerzona niepewność (expanded uncertainty) ( $U$ )** – wielkość określająca przedział wokół uzyskanego wyniku analizy, w którym można, na odpowiednim, przyjętym poziomie istotności (prawdopodobieństwa) oczekiwać wystąpienia wartości oczekiwanej.

**Współczynnik rozszerzenia (coverage factor) ( $k$ )** – wartość liczbowa użyta do wymnożenia złożonej standardowej niepewności pomiaru w celu uzyskania rozszerzonej niepewności, wartość współczynnika zależy od przyjętego poziomu prawdopodobieństwa (np.: dla 95% wynosi 2) i najczęściej jest wybierana z przedziału 2-3.

# METODY SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI



Metoda typu A szacowania niepewności – wartość niepewności standardowej jest równa **odchyleniu standardowemu** serii pomiarów.

Metoda typu B szacowania niepewności – wartość ściśle związana z rozkładem prawdopodobieństwa jaki opisuje rozkład zmiennej, np.: gdy zmienna charakteryzuje się **rozkładem jednostajnym (prostokątnym)** – obliczona wartość niepewności standardowej wynosi:

$$\frac{a}{\sqrt{3}}$$

gdy natomiast zmienna charakteryzuje się **rozkładem trójkątnym**:

$$\frac{a}{\sqrt{6}}$$

# METODY SZACOWANIA NIEPEWNOŚCI



Przykłady szacowania niepewności typu B oparte na informacji:

- związanej z autorytatywnymi wartościami oparte na informacji
- **związane z wartością wielkości certyfikowanego materiału odniesienia**
- **uzyskanej ze świadectwa wzorcowania**
- o dryfie
- otrzymanej z klasy dokładności legalizowanego przyrządu pomiarowego
- otrzymanej z wartości granicznych oszacowanych na podstawie osobistego doświadczenia
- **dostarczone przez producenta specyfikacje**
- wykorzystywanych instrumentów, stosowanych odczynników czy też **np. naczyń miarowych**

# BUDŻET NIEPEWNOŚCI



Wartość złożonej niepewności jest opisywana zależnością z zastosowaniem prawa propagacji:

$$u_{e(y)} = \sqrt{u_{(x1)}^2 + u_{(x2)}^2 + u_{(x3)}^2 + \dots + u_{(xn)}^2}$$

Podstawową zasadą **prawa przenoszenia (propagacji)** jest **uwypuklenie wpływu udziału wielkości o najwyższej wartości**.

Jeżeli któreś z parametrów mają dominujący wpływ w tworzonym budżecie niepewności, można szacowanie niepewności ograniczyć jedynie do jej obliczania na podstawie wielkości tych dominujących parametrów.

# BUDŻET NIEPEWNOŚCI



Niepewność względna ( $u_{r(x_i)}$ ) jest wygodniejsza w stosowaniu ze względu na to, że znosi różne jednostki:

$$u_{r(x_i)} = \frac{u_{(x_i)}}{X_i}$$

Wartość złożonej niepewności względnej jest opisywana następującą zależnością:

$$u_{r(y)} = \sqrt{u_{r(x_1)}^2 + u_{r(x_2)}^2 + u_{r(x_3)}^2 + \dots + u_{r(x_n)}^2}$$

# KOŃCOWY WYNIK ANALIZY

---



Na końcowy wynik analizy składa się:

- ✓ określenie wartości oznaczonej oraz jej jednostka
- ✓ wynik wraz z wartością niepewności rozszerzonej  $y \pm U$
- ✓ wartość współczynnika rozszerzenia niepewności  $k$

---

# **BUDŻET NIEPEWNOŚCI BADANIA**

---

---

# NIEPEWNOŚĆ ZWIĄZANA Z KALIBRACJĄ

---



# NIEPEWNOŚĆ ZWIĄZANA Z KRZYWĄ KALIBRACYJNĄ



Wyróżnia się cztery źródła niepewności związane z etapem kalibracji, które mogą wpływać na standardową niepewność wyniku oznaczenia:

- powtarzalność odczytu wartości sygnału „y” zarówno dla próbek roztworów kalibracyjnych, na podstawie których wykreślana jest krzywa kalibracyjna, jak i próbek badanych;
- niepewność związana z wyznaczaniem wartości odniesienia dla próbek roztworów kalibracyjnych;
- wpływ sposobu przygotowania próbek wzorcowych, najczęściej metodą kolejnych rozcieńczeń;
- niewłaściwe przybliżenie punktów pomiarowych za pomocą krzywej regresyjnej.

# NIEPEWNOŚĆ ZWIĄZANA Z KRZYWĄ KALIBRACYJNĄ



$$u_{(x_{pr},y)} = \frac{S_{xy}}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pr} - x_{\bar{s}r})^2}{Q_{xx}}}$$

$$Q_{xx} = \sum_{i=1}^n (x_i - x_{\bar{s}r})^2$$

gdzie:

$u_{(pr,y)}$  – standardowa niepewność określania zawartości  $x_{pr}$  związana z wykorzystaniem wyznaczonej zależności kalibracyjnej;

$S_{xy}$  – resztkowe odchylenie standardowe krzywej kalibracji;

$b$  – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej (współczynnik nachylenia);

$n$  – liczba punktów krzywej kalibracji;

$p$  – liczba pomiarów (powtórzeń) pomiaru dla badanej próbki;

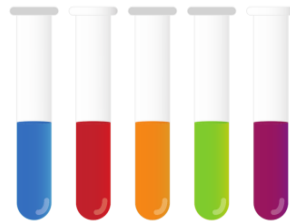
$x_{\bar{s}r}$  – wartość średnia wzorców stężeń użytych podczas kalibracji;

$x_i$  – wartość stężenia kolejnego punktu kalibracyjnego;

---

# NIEPEWNOŚĆ ZWIĄZANA Z PRECYZJĄ

---



# PRECYZJA



**Precyzja** to stopień zgodności pomiędzy niezależnymi wynikami uzyskanymi w trakcie analizy danej próbki z zastosowaniem danej procedury analitycznej. Precyzja jest miarą rozrzutu uzyskanych wyników oznaczeń wokół wartości średniej.

Miarą precyzji jest odchylenie standardowe  $s$ , względne odchylenie standardowe **RSD** lub współczynnik zmienności **CV**:

$$\mathbf{RSD} = \frac{\mathbf{s}}{\bar{\mathbf{x}}}$$
$$\mathbf{s} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\mathbf{x}_i - \bar{\mathbf{x}})^2}{n - 1}}$$
$$\mathbf{CV} = \frac{\mathbf{s}}{\bar{\mathbf{x}}} \cdot 100\%$$

$n$  – liczba wykonywanych pomiarów

$x_i$  – pojedynczy pomiar

$\bar{x}$  – średnia arytmetyczna pomiarów

Precyzja wyrażana jest jako *powtarzalność*, *precyzja pośrednia* lub *odtworzalność*.

# NIEPEWNOŚĆ ZWIĄZANA Z PRECYZJĄ



Niepewność związana z precyzją:

$$\mathbf{u_{(xi)}} = \frac{\mathbf{s}}{\sqrt{\mathbf{n}}}$$

$$\mathbf{u_{r(xi)}} = \frac{\mathbf{CV}}{\sqrt{\mathbf{n}}}$$

Przy wyznaczaniu odchylenia dla rozstępu (**r**) między dwiema wartościami korzystamy z następującej zależności:

$$\mathbf{s} = \frac{\mathbf{r}}{\mathbf{1,128}}$$

# NIEPEWNOŚĆ ZWIĄZANA Z PRECYZJĄ



Niepewność związana z powtarzalnością:

Numer pomiaru	Stężenie parametru	Średnia wyników $\bar{x}_{sr}$	Odchylenie $s$	Współczynnik zmienności CV	Niepewność powtarzalności $u_{powt.}$
1	0,220	0,204	0,016	7,90	2,99
2	0,221				
3	0,214				
4	0,210				
5	0,185				
6	0,189				
7	0,187				

Niepewność związana z precyzją pośrednią:

Numer pomiaru	Stężenie parametru	Średnia wyników $\bar{x}_{sr}$	Odchylenie $s$	Współczynnik zmienności CV	Niepewność precyzji pośredniej $u_{prec.pośr.}$
1	0,225	0,206	0,019	9,18	3,47
2	0,218				
3	0,215				
4	0,192				
5	0,181				
6	0,185				
7	0,223				

---

# NIEPEWNOŚĆ ZWIĄZANA Z BŁĘDEM SYSTEMATYCZNYM (BIAS)

---



# NIEPEWNOŚĆ ZWIĄZANA Z BŁĘDEM SYSTEMATYCZNYM (BIAS)



**BIAS** – błąd systematyczny, tj. różnica pomiędzy wartością średnią zmierzoną na podstawie dużej serii wyników badania a akceptowaną wartością odniesienia (wartością certyfikowaną lub nominalną).

Aby oszacować niepewność błędu systematycznego  **$u(\text{bias})$** , muszą być oszacowane dwa składniki:

- ✓ bias jako różnica wyrażona w % w stosunku do wartości nominalnej lub certyfikowanej,
- ✓ niepewność wartości nominalnej / certyfikowanej  **$u(\text{Cref})$** .

# NIEPEWNOŚĆ ZWIĄZANA Z BŁĘDEM SYSTEMATYCZNYM (BIAS)



L.p.	Odzysk [%]	BIAS [%]
1	102,9	2,9
2	100,0	0,0
3	100,3	0,3
4	98,0	2,0
5	99,0	1,0
6	95,4	4,6
7	91,2	8,8

## BIAS – CERTYFIKOWANY MATERIAŁ ODNIESIENIA



Niepewność biasu  $u(\mathbf{bias})$  można oszacować w następujący sposób:

$$u(\mathbf{bias}) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(\mathbf{Cref})^2}$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum(\mathbf{bias}_i)^2}{n_{CRM}}}$$

gdzie:

$u(\mathbf{Cref})$  – niepewność certyfikowanego materiału odniesienia

Jeżeli stosuje się tylko jeden CRM, musi być uwzględniona również wartość  $s_{bias}$ , wówczas  $u(\mathbf{bias})$  można oszacować za pomocą zależności:

$$u(\mathbf{bias}) = \sqrt{\mathbf{bias}^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(\mathbf{Cref})^2}$$

# BIAS – CERTYFIKOWANY MATERIAŁ ODNIESIENIA



## Niepewność biasu $u(\text{bias})$ dla jednego CRM

Przy szacowaniu niepewności typu B dla CRM stosujemy rozkład prostokątny:

$$\frac{a}{\sqrt{3}}$$

Przy szacowaniu niepewności typu B dla szkła miarowego stosujemy rozkład trójkątny:

$$\frac{a}{\sqrt{6}}$$

Aby zredukować jednostki, obliczamy wykorzystując równanie:

$$\frac{u_{wz}}{C_{wz}} = \sqrt{\left(\frac{u_{CRM}}{C_{CRM}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V1}}{V_{p1}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V2}}{V_{p2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{k1}}{V_{k1}}\right)^2 + \left(\frac{u_{k2}}{V_2}\right)^2}$$

# BIAS – CERTYFIKOWANY MATERIAŁ ODNIESIENIA



Niepewność biasu  $u(\text{bias})$  dla jednego CRM:

$$u(\text{bias}) = \sqrt{\text{bias}^2 + \left(\frac{s_{\text{bias}}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(\text{Cref})^2}$$

Wartość przypisana	Wynik pojedynczy laboratorium	Odzysk [%]	BIAS [%]	BIAS śr [%]	s bias	u(Cref)	u bias
0,200	0,220	110,00	10,00	7,29	3,41	0,37	7,41
0,200	0,221	110,50	10,50				
0,200	0,214	107,00	7,00				
0,200	0,202	101,00	1,00				
0,200	0,185	92,50	7,50				
0,200	0,190	95,00	5,00				
0,200	0,180	90,00	10,00				

## BIAS – DODATEK CERTYFIKOWANEGO MATERIAŁU ODNIESIENIA DO PRÓBKI RZECZYWISTEJ



Selektywność metody badana jest poprzez pomiary zawartości danego analitu z dodatkiem CRM i bez jego dodatku i wyznaczenie **odzysku (R)**.

$$R = \frac{(x_1 - x_2)}{x_3} \cdot 100\%$$

gdzie:

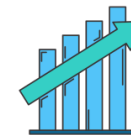
$x_1$ - średnia wartość próbki z dodatkiem określonej ilości CRM,

$x_2$ - średnia wartość próbki nie wzmocnionej,

$x_3$ - dodana ilość CRM.

Badając odzysk, możemy wyznaczyć obciążenie metody (**Bias**).

# BIAS – DODATEK CERTYFIKOWANEGO MATERIAŁU ODNIESIENIA DO PRÓBKII RZECZYWISTEJ



Niepewność biasu  $u(\text{bias})$  dla odzysku dodatku CRM do próbki rzeczywistej:

$$u(\text{bias}) = \sqrt{\text{bias}^2 + \left(\frac{s_{\text{bias}}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(\text{Cref})^2}$$

Wynik próbki badanej nie wzmocnionej	Dodatek wzorca	Wynik próbki z dodatkiem wzorca	Odzysk [%]	BIAS [%]	BIAS śr [%]	s bias	u(Cref)	$\sqrt{u \text{ bias}}$
0,205	0,200	0,420	107,50	7,50	5,43	1,81	0,37	5,48
0,210	0,200	0,421	105,50	5,50				
0,215	0,200	0,410	97,50	2,50				
0,210	0,200	0,402	96,00	4,00				
0,202	0,200	0,390	94,00	6,00				
0,205	0,200	0,390	92,50	7,50				
0,215	0,200	0,425	105,00	5,00				



## BIAS – WYNIKI BADAŃ BIEGŁOŚCI

---

Niepewność biasu  $u(\text{bias})$  można oszacować w następujący sposób:

$$u(\text{bias}) = \sqrt{\text{RMS}_{\text{bias}}^2 + u(\text{Cref})^2}$$

$$\text{RMS}_{\text{bias}} = \sqrt{\frac{\sum(\text{bias}_i)^2}{n_{\text{PT/ILC}}}}$$

gdzie:

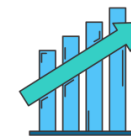
$n_{\text{PT/ILC}}$  – liczba udziałów laboratorium w PT/ILC

gdzie:

$$u(\text{Cref}) = \frac{\overline{\text{CV}}_{\text{PT/ILC}}}{\sqrt{\bar{n}_{\text{lab}}}}$$

$\overline{\text{CV}}_{\text{PT/ILC}}$  – średni współczynnik zmienności z badań PT/ILC

$\bar{n}_{\text{lab}}$  – średnia liczba laboratoriów biorących udział w PT/ILC



## BIAS – WYNIKI BADAŃ BIEGŁOŚCI

Niepewność biasu  $u(\text{bias})$  dla badań PT/ILC:

Udział w PT/ILC	Wartość przypisana	Wartość laboratorium	Odzysk [%]	$\text{bias}_i$	$\text{RMS}_{\text{bias}}$	$\text{CV}_{\text{PT/ILC}}$	$\overline{\text{CV}}_{\text{PT/ILC}}$	Liczba uczestników PT/ILC	$\bar{n}_{\text{lab}}$	$u(\text{Cref})$	$u(\text{bias})$
2008	98,2	97,5	99,29	0,71	2,34	0,479	3,85	16	23	0,80	2,48
2009	98,6	98,2	99,59	0,41		0,304		13			
2010	20,8	21,6	103,70	3,70		2,163		29			
2012	20,15	19,9	98,76	1,24		2,109		33			
2014	98,7	98,2	99,49	0,51		0,263		21			
2016	31,79	32,0	100,66	0,66		13,87		24			
2018	51,4	49,0	95,33	4,67		7,782		25			

Udział w PT/ILC	Wartość przypisana	Wartość laboratorium	Odzysk [%]	$\text{bias}_i$	$\text{RMS}_{\text{bias}}$	$\text{CV}_{\text{PT/ILC}}$	$\overline{\text{CV}}_{\text{PT/ILC}}$	Liczba uczestników	$\bar{n}_{\text{lab}}$	$u(\text{Cref})$	$u(\text{bias})$
2008	98,2	98,5	100,31	0,31	0,15	0,479	3,85	16	23	0,80	0,82
2009	98,6	98,6	100,00	0,00		0,304		13			
2010	20,8	20,8	100,00	0,00		2,163		29			
2012	20,15	20,2	100,25	0,25		2,109		33			
2014	98,7	98,6	99,90	0,10		0,263		21			
2016	31,79	31,8	100,03	0,03		13,87		24			
2018	51,4	51,4	100,00	0,00		7,782		25			

---

# **SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI ETAPU POBIERANIA PRÓBEK**

---



# SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI ETAPU POBIERANIA PRÓBEK

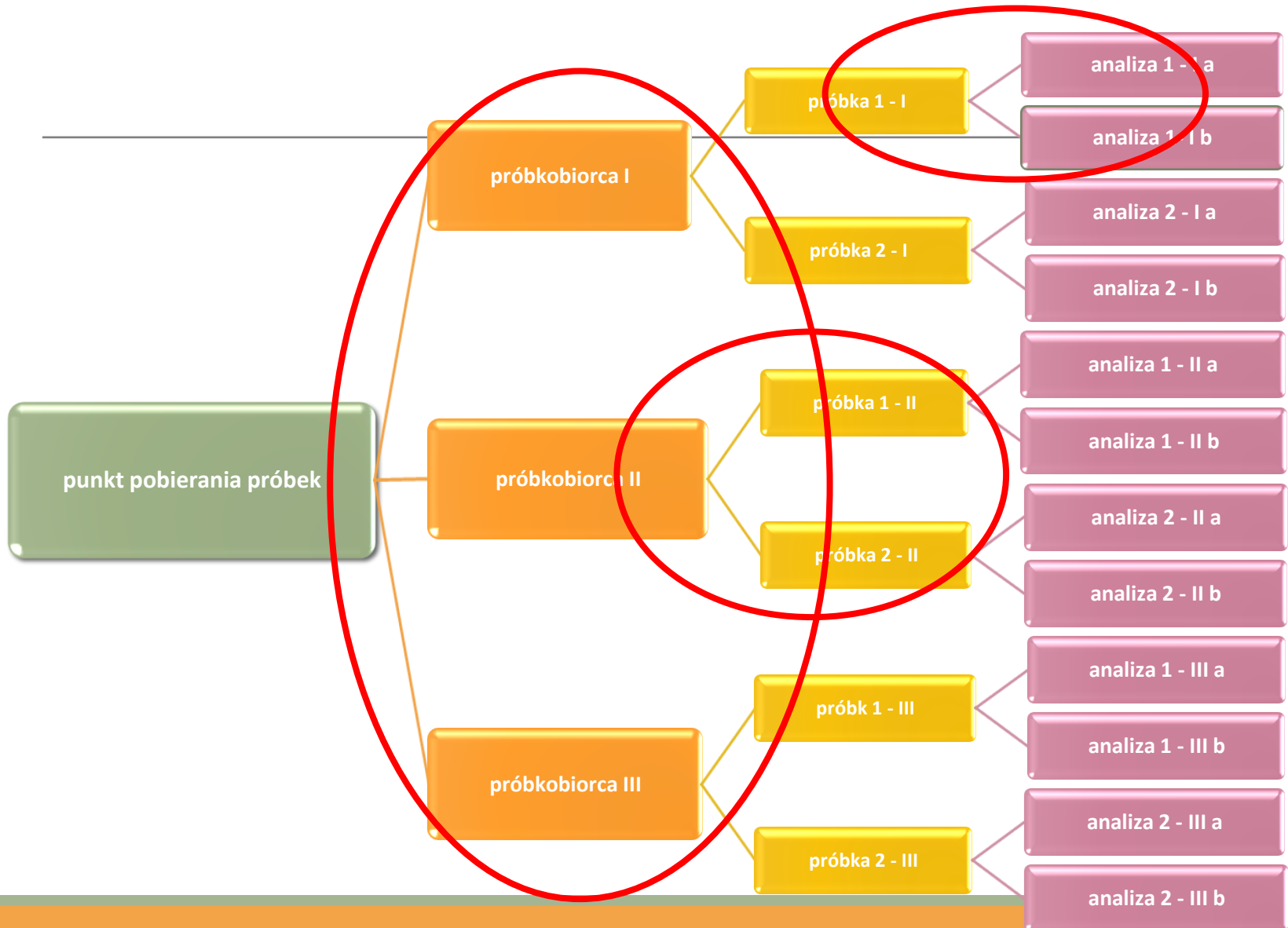
---



Niepewność etapu pobierania próbek jest **ZAWSZE** szacowana **w oparciu o wyniki analiz.**

Niepewność analiz jest **prawie ZAWSZE** mniejsza od niepewności etapu pobierania próbek, stąd możliwe jest wnioskowanie o niepewności pobierania próbek na podstawie wyników oznaczeń.

# Przykładowy schemat postępowania przy szacowaniu niepewności etapu pobierania próbek



# SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI ETAPU POBIERANIA PRÓBEK



Niepewność powtarzalności pobierania próbek:

Punkt pobrania	Pobrane próbki	Podwójne analizy w laboratorium	Średnie z badania próbki podwójnej	Względny rozstęp procentowy RPD	CV	Średnia z próbek pobranych przez jednego próbkobiorcę	Odchylenie z próbek pobranych przez jednego próbkobiorcę	CV	$U_{\text{powt. p.p.}}$
Pobranie 1	P1	0,55	0,56	3,57	3,17	0,52	0,04	7,71	4,45
		0,57							
Pobranie 2	P2	0,49	0,49	2,06	1,83				
		0,48							
Pobranie 3	P3	0,51	0,50	4,00	3,55				
		0,49							

Niepewność precyzji pośredniej pobierania próbek:

Próbkobiorcy	Pobrane próbki	Podwójne analizy w laboratorium	Średnie z badania próbki podwójnej	Względny rozstęp procentowy RPD	CV	Średnia z próbek pobranych podwójnie	Względny rozstęp procentowy RPD	Średnia z próbek pobranych przez różnych próbkobiorców	Odchylenie z próbek pobranych przez różnych próbkobiorców	CV	$U_{\text{prec.pośr. p.p.}}$
Próbkobiorca 1	P11	0,56	0,57	3,51	3,11	0,55	7,27	0,57	0,10	16,73	9,66
		0,58									
	P12	0,52	0,53	3,77	3,35						
		0,54									
Próbkobiorca 2	P21	0,65	0,66	3,03	2,69						
		0,67									
	P22	0,70	0,69	4,38	3,88						
		0,67									
Próbkobiorca 3	P31	0,48	0,47	4,26	3,77						
		0,46									
	P32	0,51	0,50	4,00	3,55						
		0,49									

# SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI ZŁOŻONEJ



Niepewność złożona bez etapu pobierania próbek:

$$u_{\text{złożona}} = \sqrt{u_{\text{prec.pośr.}}^2 + u_{\text{biasCRM}}^2}$$

$$u_{\text{złożona}} = \sqrt{3,47_{\text{prec.pośr.}}^2 + 7,41_{\text{biasCRM}}^2} = 8,18 \%$$

Niepewność złożona z etapem pobierania próbek:

$$u_{\text{złożona}} = \sqrt{u_{\text{prec.pośr.}}^2 + u_{\text{biasCRM}}^2 + u_{\text{prec.pośr.pobierania próbek}}^2}$$

$$u_{\text{złożona}} = \sqrt{3,47_{\text{prec.pośr.}}^2 + 7,41_{\text{biasCRM}}^2 + 9,66_{\text{prec.pośr.pobierania próbek}}^2} = 12,66 \%$$

# SZACOWANIE NIEPEWNOŚCI ROZSZERZONEJ



Niepewność rozszerzona bez etapu pobierania próbek:

$$U = k \cdot u_{\text{złożona}} = 2 \cdot 8,18 = 16,4 \%$$

Niepewność rozszerzona z etapem pobierania próbek:

$$U = k \cdot u_{\text{złożona}} = 2 \cdot 12,66 = 25,3 \%$$

---

**DZIĘKUJĘ  
ZA UWAGĘ**

---