

Znaczenie szacowania niepewności pomiarów dla ważności wyników badań przedstawianych klientowi

Piotr Konieczka

Katedra Chemii Analitycznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Gdańska

piotr.konieczka@pg.edu.pl

- 📎 zrozumienie pojęcia niepewności
- 📎 rola niepewności
- 📎 komunikacja z klientem
- 📎 konsekwencje braku szacowania niepewności

Dlaczego?

- 👁 brak niepewności = wynik niepełny
- 👁 klient oczekuje rzetelności
- 👁 porównywalność wyników
- 👁 wymagania norm ISO (17025, 9001)

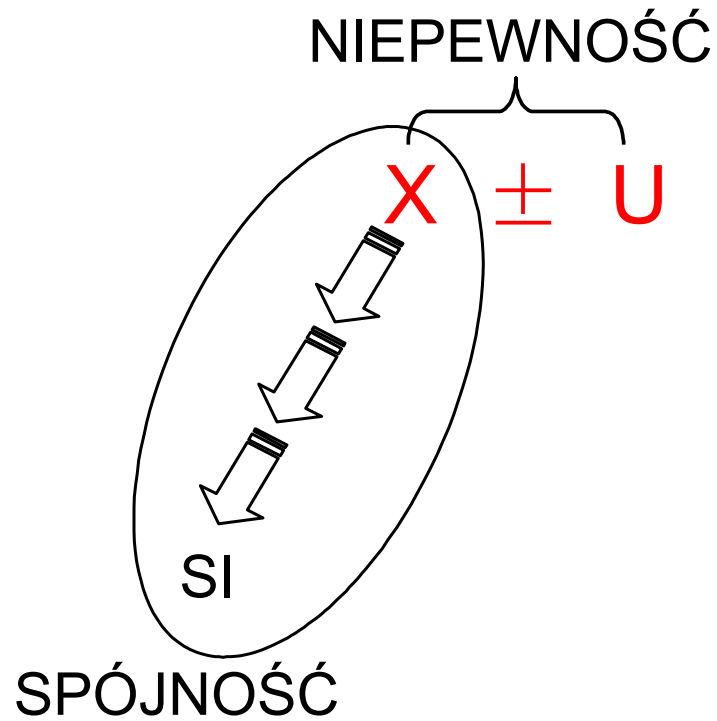
Relacje Klient-Analityk - konieczność współpracy

ETAPY PROCESU (od zlecenia do raportu)	RELACJA
Ogólne określenie problemu	K
Określenie analitycznych aspektów problemu	$K \rightarrow A$
Wybór procedury analitycznej	$A \rightarrow K$
Pobieranie próbek	$K + A$
Przygotowanie próbek do badań	A
Pomiar	A
Obróbka wyników pomiarów	A
Obliczenie wyniku końcowego	A
Raport (sprawozdanie)	$A \rightarrow K$

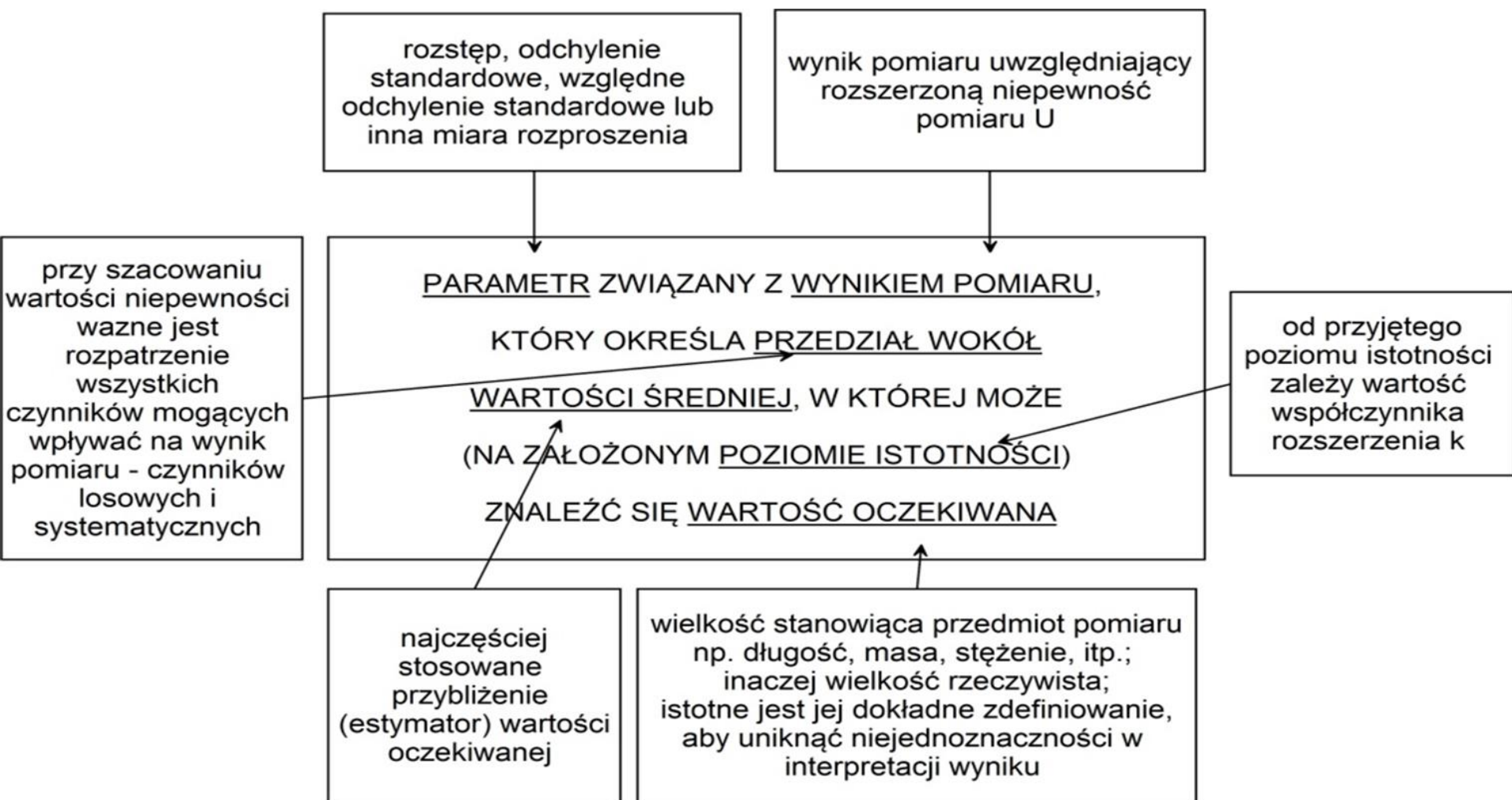
„Cykliczność” procesu analitycznego



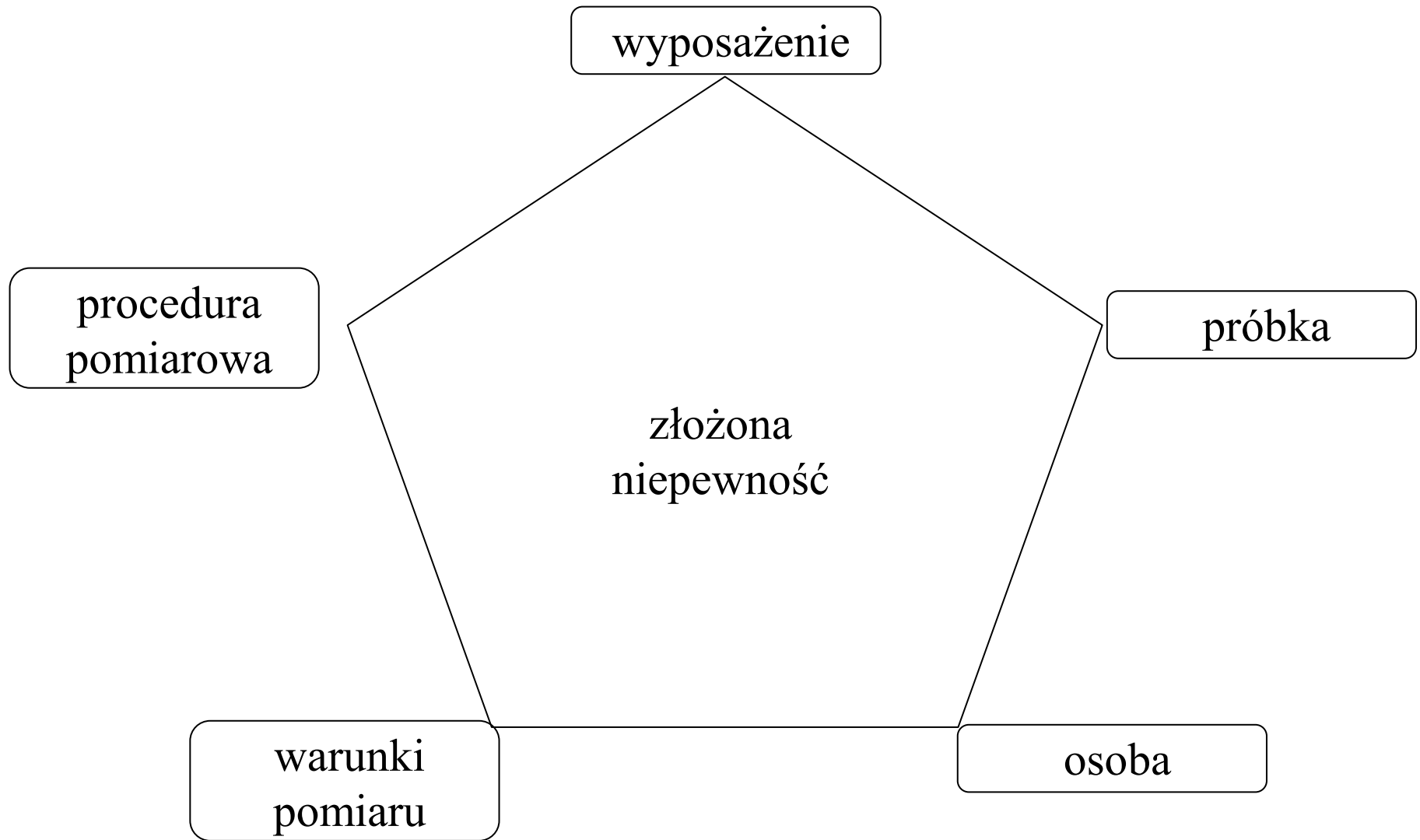
Miarodajny (ważny) wynik analityczny



Niepewność - definicja



Niepewność - źródła



„Nie miara mierzy, ale ręka”



Sposób postępowania przy wyznaczaniu złożonej niepewności pomiaru analitycznego

W/g GUM (*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*) w celu określenia niepewności wyniku analizy należy:

1. Zdefiniować procedurę pomiarową i wielkość oznaczaną

Należy jasno zdefiniować wielkość, jaka nas interesuje w danym pomiarze, wraz z jej jednostką a także jasno określić wielkość obserwowaną oraz parametr poszukiwany (rezultat).

Sposób postępowania przy wyznaczaniu złożonej niepewności pomiaru analitycznego *cd.*

2. Opracować model (najczęściej w postaci w matematycznej) służący do obliczenia wyniku analizy na podstawie mierzonych parametrów

Model matematyczny wiąże wynik analizy (wartość, którą mamy określić) z wartościami obserwowanymi (pomiarowymi). Zależność ta ma postać:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

gdzie:

y – wartość wyniku

x₁, x₂, ..., x_n – wartości pomiarowe

Sposób postępowania przy wyznaczaniu złożonej niepewności pomiaru analitycznego *cd.*

3. Nadać wartość wszystkim możliwym parametrom mogącym mieć wpływ na wynik końcowy analizy wraz z określeniem dla każdego z nich wielkości standardowej niepewności

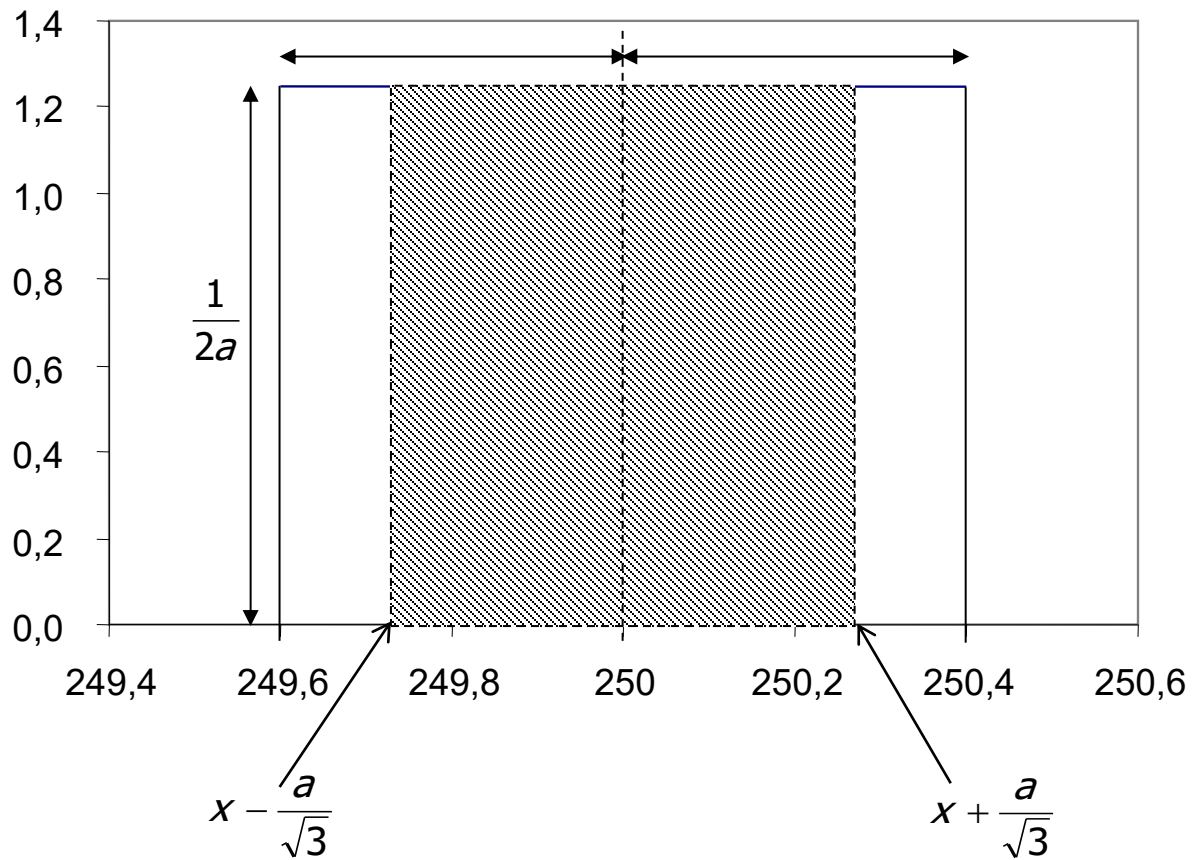
Każda w wielkości charakteryzuje się nazwą, jednostką, wartością, standardową niepewnością oraz ilością stopni swobody.

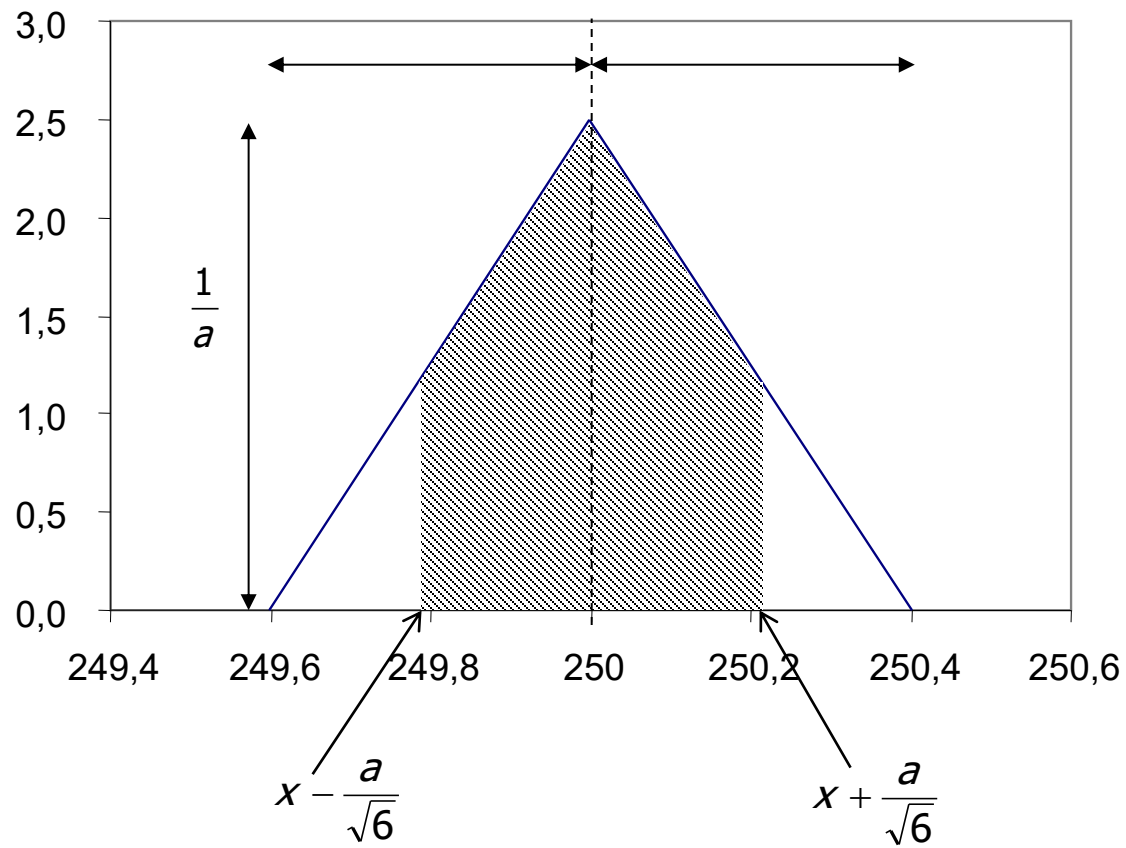
Metoda typu A szacowania niepewności - wartość niepewności standardowej jest równa odchyleniu standardowemu średniej arytmetycznej.

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





Sposób postępowania przy wyznaczaniu złożonej niepewności pomiaru analitycznego *cd.*

4. Zastosować prawo propagacji niepewności do obliczenia złożonej standardowej niepewności wyniku analizy

Dla danego modelu matematycznego wiążącego wynik końcowy analizy z parametrami mierzonymi, obliczenie niepewności standardowej następuje na podstawie prawa przenoszenia (propagacji) niepewności wg wzoru:

$$u_c^2(y) = \sum \left(\frac{\delta f}{\delta x_i} \right)^2 \cdot (u(x_i))^2$$

W przypadku gdy wartość wyniku analizy jest sumą lub różnicą wartości pomiarowych:

$$Y = X_1 + X_2 + \dots + X_n$$

wartość złożonej niepewności jest opisywana za pomocą równania:

$$u_c(y) = \sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2) + \dots + u^2(x_n)}$$

Ze względu na bardzo częstą sytuację, w której poszczególne wartości pomiarowe charakteryzują się różnymi jednostkami, wygodniejszym jest posługiwanie się wartościami niepewności względnych.

Niepewność względna jest opisywana za pomocą zależności:

$$u_r(x_i) = \frac{u(x_i)}{x_i}$$

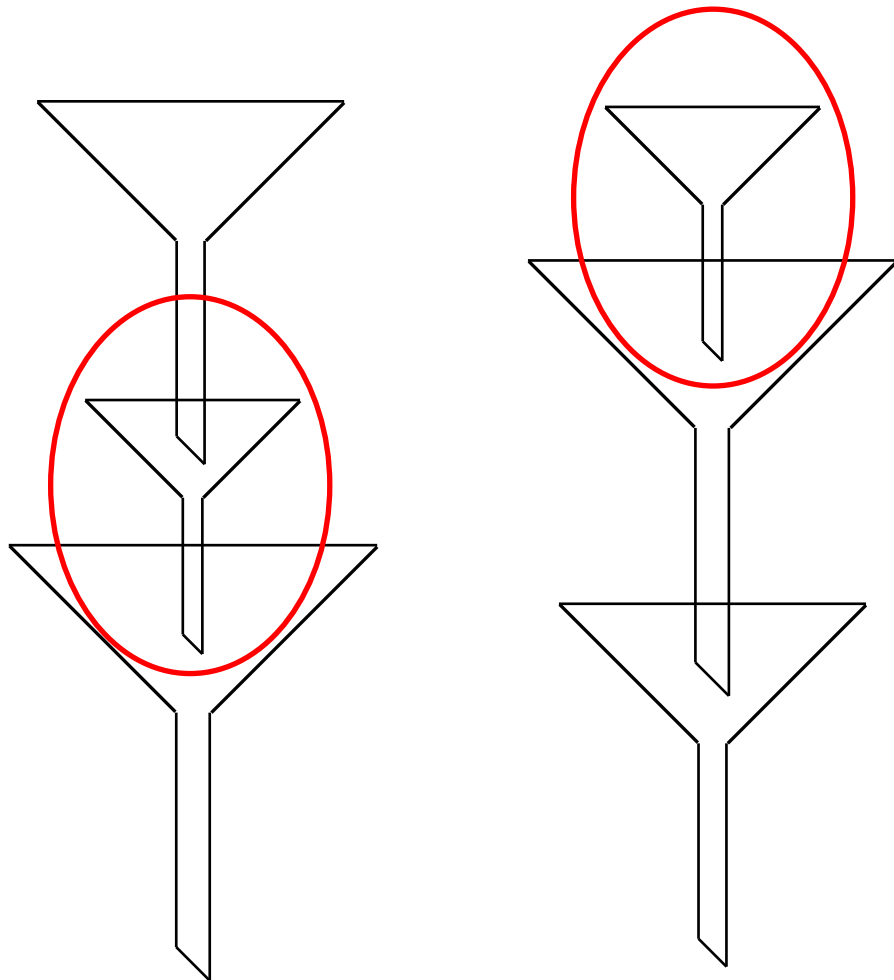
W przypadku gdy wartość wyniku analizy jest ilorazem/iloczynem wartości pomiarowych:

$$y = \frac{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots}{x_3 \cdot \dots}$$

wartość złożonej niepewności względnej jest opisywana za pomocą równania:

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

Dlaczego stosujemy prawo propagacji niepewności?



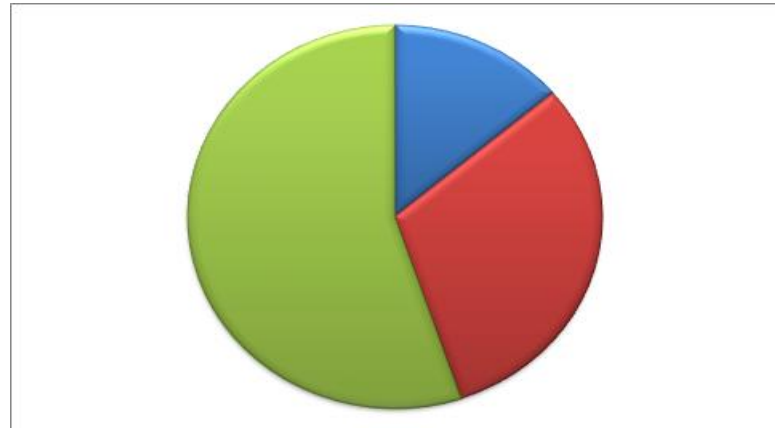
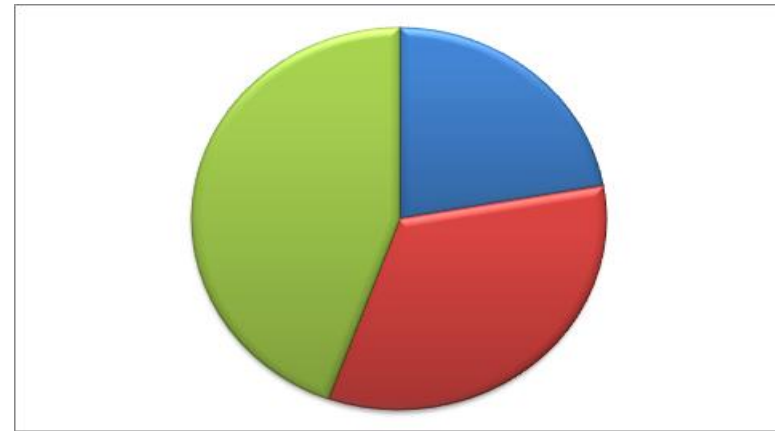
Dlaczego stosujemy prawo propagacji niepewności?

u_1	2,0
u_2	3,0
u_3	4,0
Σu	9,0

$$\Sigma u = u_1 + u_2 + u_3$$

u_1	2,0
u_2	3,0
u_3	4,0
u	5,4

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2}$$



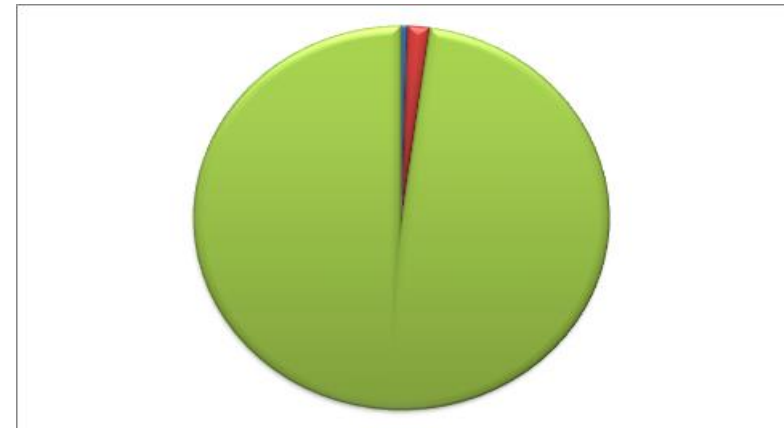
Dlaczego stosujemy prawo propagacji niepewności?

u_1	1,0
u_2	2,0
u_3	15,0
Σu	18,0

$$\Sigma u = u_1 + u_2 + u_3$$

u_1	1,0
u_2	2,0
u_3	15,0
u	15,2

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2}$$



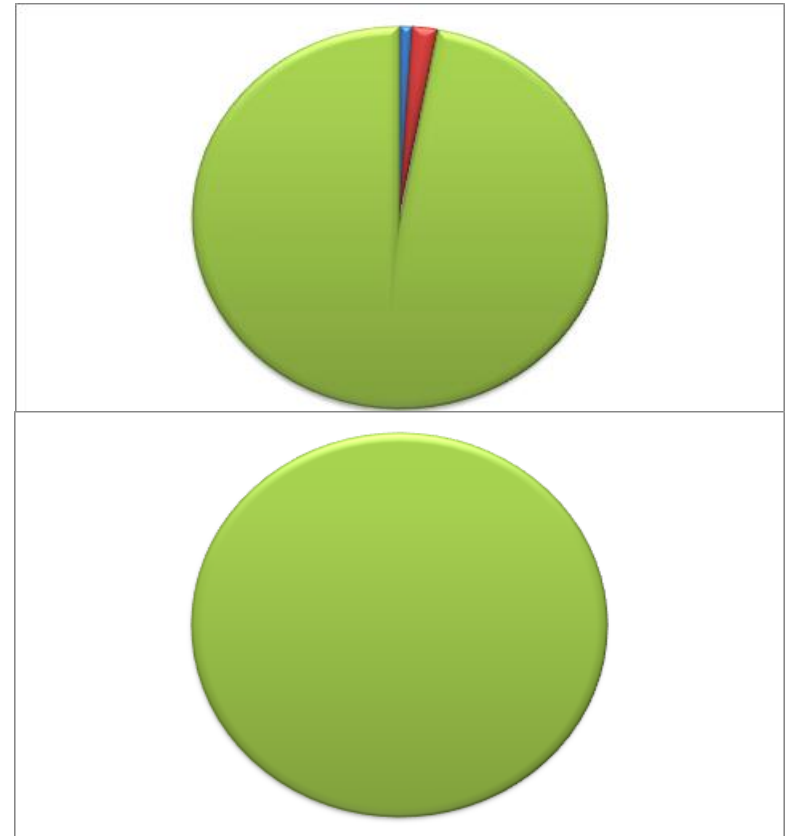
Dlaczego stosujemy prawo propagacji niepewności?

u_1	1,0
u_2	2,0
u_3	100,0
Σu	103,0

$$\Sigma u = u_1 + u_2 + u_3$$

u_1	1,0
u_2	2,0
u_3	100,0
u	100,0

$$u = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2}$$



$$u_c(y) = \sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2) + \dots + u^2(x_n)}$$

$$\%ou = \frac{u_i^2}{\sum_{i=1}^n (u_i^2)}$$

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

$$\%ou_r = \frac{u_{r_i}^2}{\sum_{i=1}^n (u_{r_i}^2)}$$

Sposób postępowania przy wyznaczaniu złożonej niepewności pomiaru analitycznego *cd.*

5. Przedstawić wynik końcowy analizy w postaci wynik \pm rozszerzona niepewność (po zastosowaniu odpowiedniego współczynnika k).

Obliczona wg powyższego równania niepewność jest złożoną standardową niepewnością wyniku końcowego oznaczenia. W celu obliczenia wartości rozszerzonej niepewności należy niepewność standardową pomnożyć przez odpowiedni współczynnik rozszerzenia k .

Cyfry znaczące, reguły zaokrąglania liczb

Problem poprawnego zapisywania wyników pomiarów polega najczęściej na zrozumieniu czym są cyfry znaczące i na poznaniu reguł towarzyszących zaokrąglaniu liczb.

Cyfry znaczące to w zapisie dziesiętnym danej liczby wszystkie jej cyfry bez początkowych zer. Aby określić ilość cyfr znaczących w liczbie należy „czytać” liczbę od lewej strony aż do napotkania pierwszej cyfry różnej od zera. Ta cyfra i każda następna to są właśnie cyfry znaczące.

Dla przykładu w poniżej przedstawionych liczbach podkreślono te cyfry, które są cyframi znaczącymi.

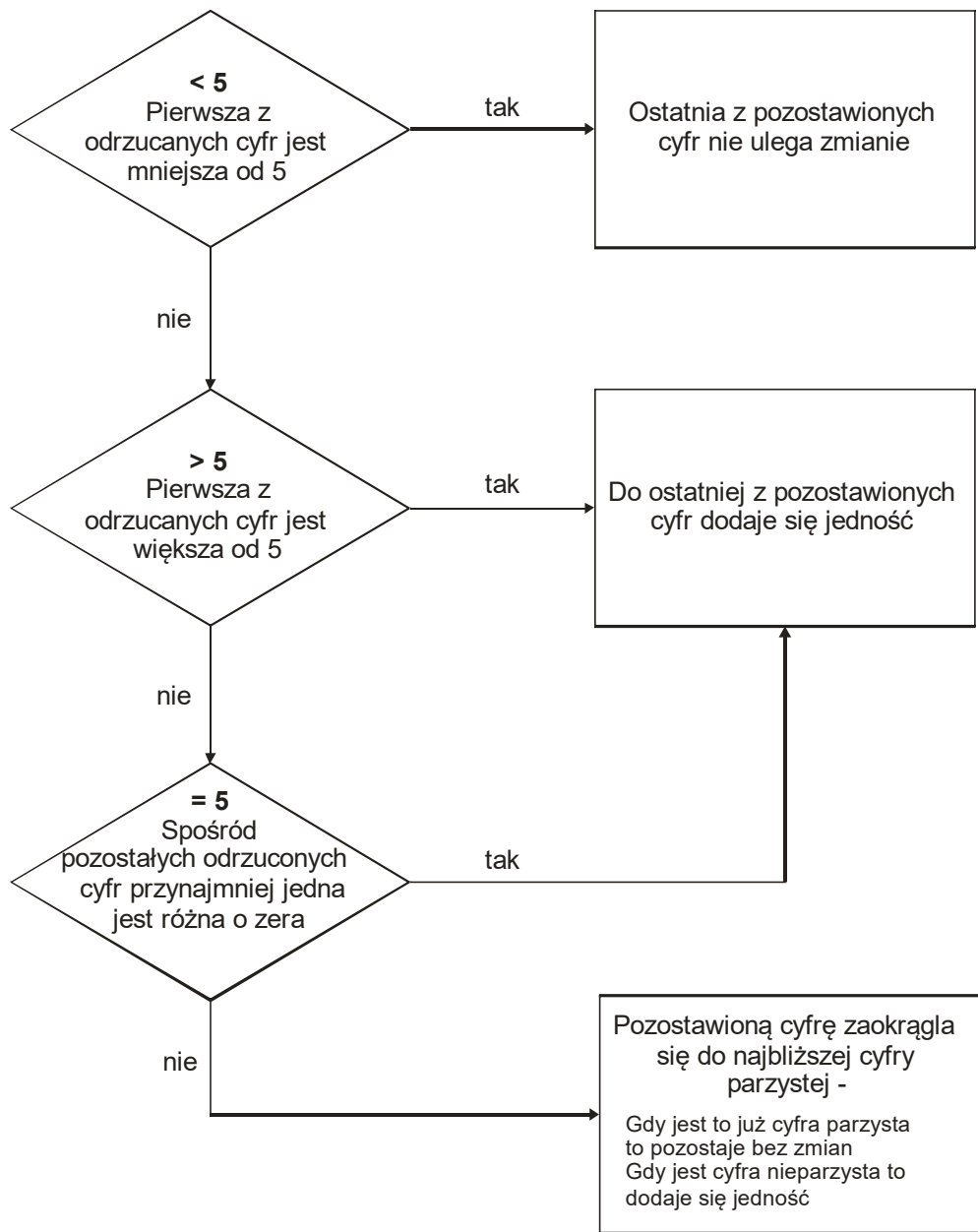
11,23

0,00123

0,1200

203,20

3,3·10³



$$17,17 \pm 0,88 \text{ [mg/dm}^3\text{]}$$

$$17,17 \pm 0,88 \text{ [mg/dm}^3\text{]}$$

cyfra pewna

cyfra niepewna

Wynik, jednostka \pm niepewność, jednostka

Wynik \pm niepewność [jednostka]

11,45 mg/l \pm 0,31 mg/l

11,45 mg/l \pm 2,7 %

11,45 \pm 0,31 [mg/l]

11,45 ± 0,3 [mg/l]

11,45 ± 0,31 [mg/l]

11,4 ± 0,3 [mg/l]

11,48 mg/l \pm 9,11 %

$11,48 \times 9,1 \% = 1,0$ [mg/l]

11,5 \pm 1,0 [mg/l]

11,5 mg/l \pm 9,1 %

np.:

$$C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \pm U(k=2) = 39,8 \pm 1,7 [\%]$$



$u_{(x)}$ – niepewność standardowa – $f(s)$

$u_{(y)}$ – złożona niepewność standardowa

U – rozszerzona niepewność

u_r – względna niepewność



Niepewność – jaka?

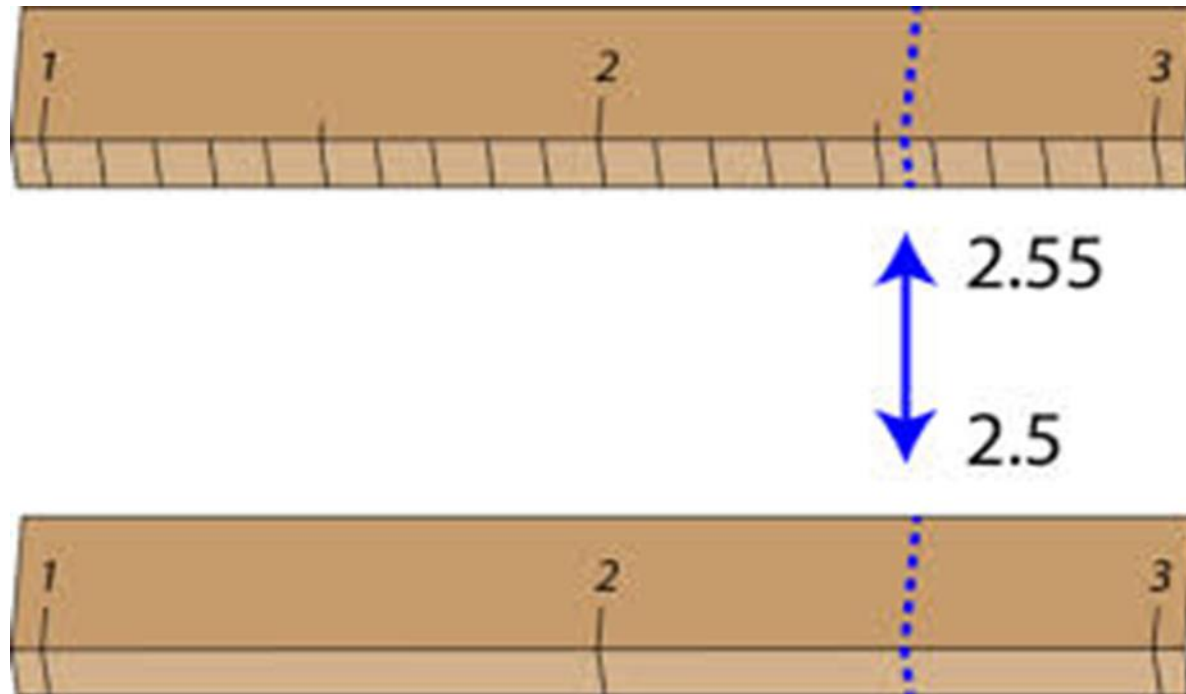


$$\cancel{U = 0}$$

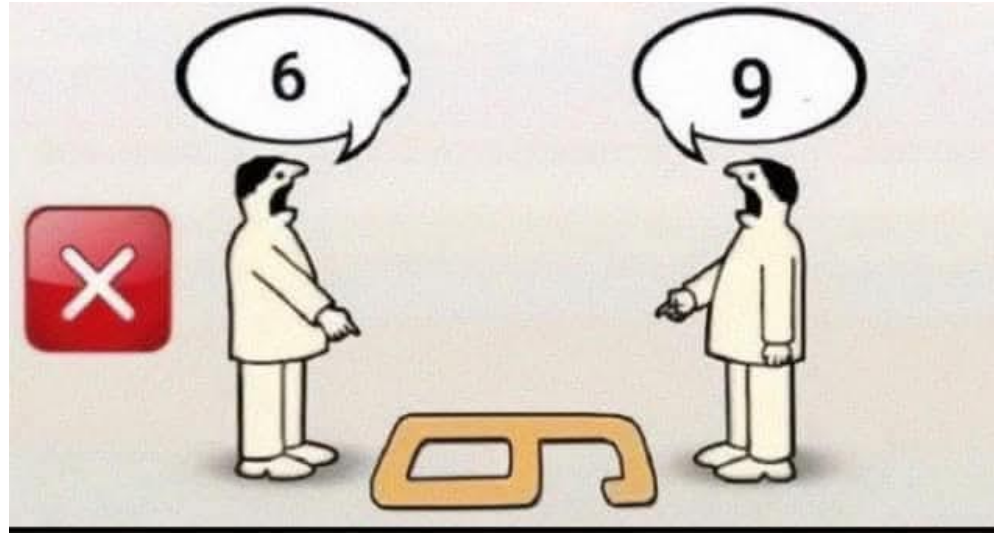
$U \rightarrow$ minimalna ?!

$U \rightarrow$ optymalna

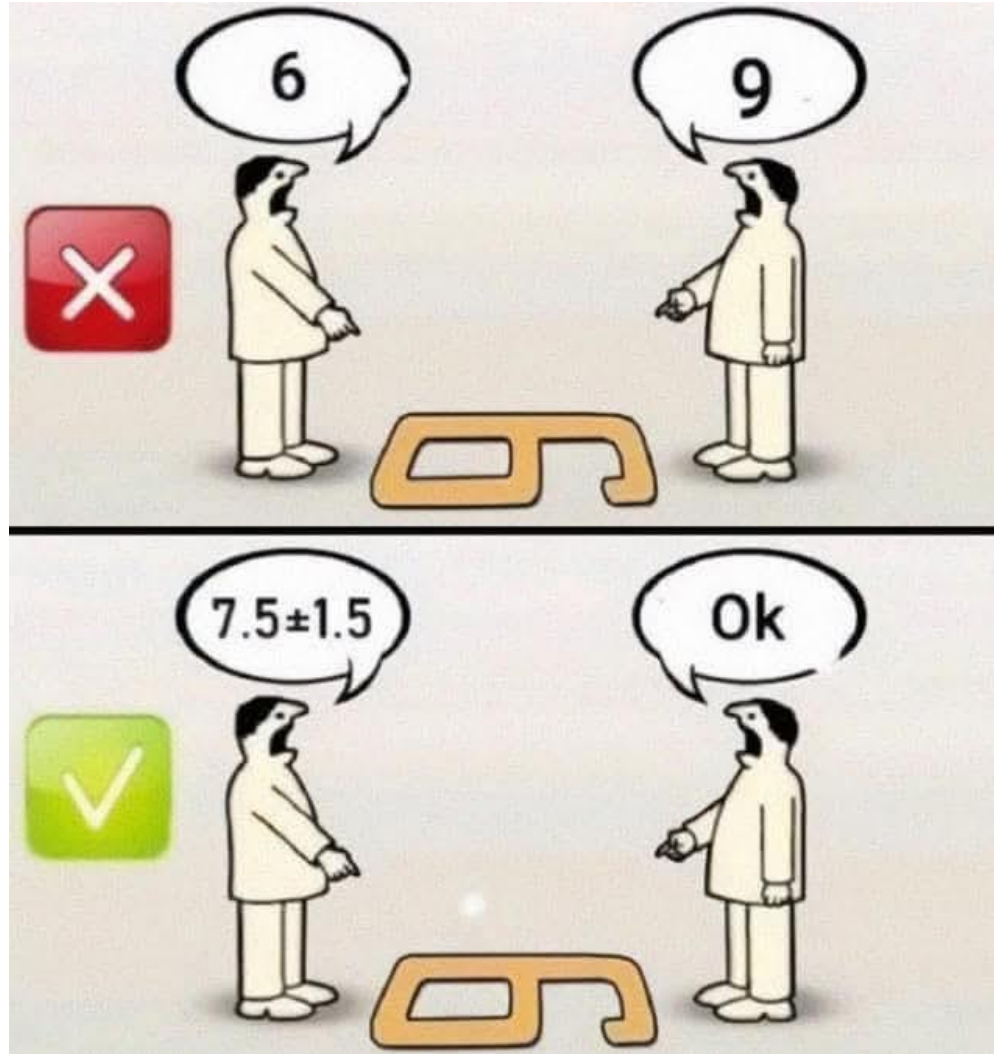
Niepewność – jaka?



Niepewność a wnioskowanie



Niepewność a wnioskowanie

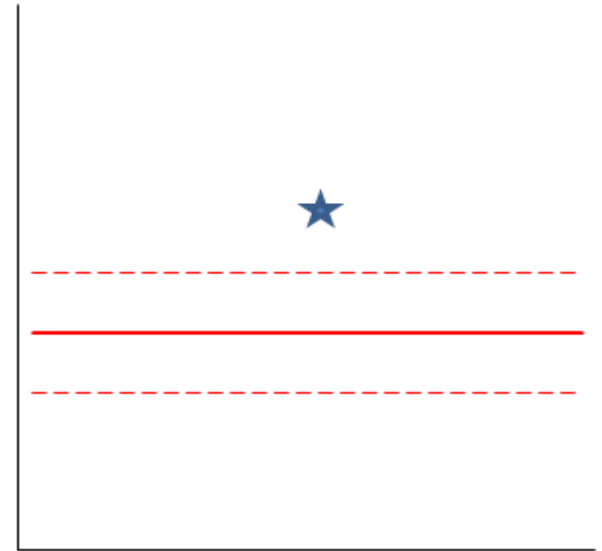
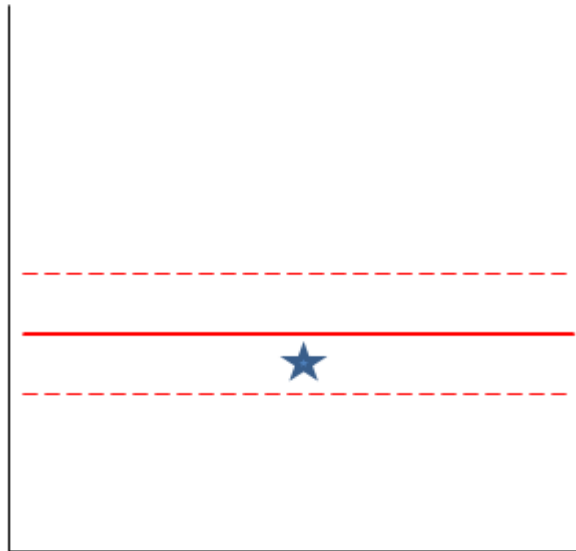
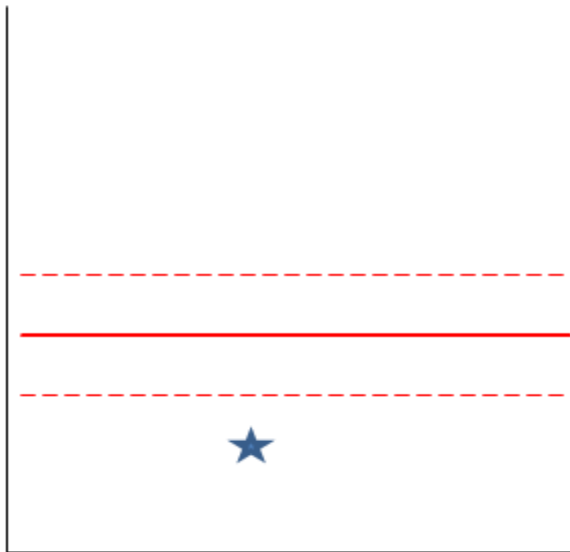


Niepewność a wnioskowanie

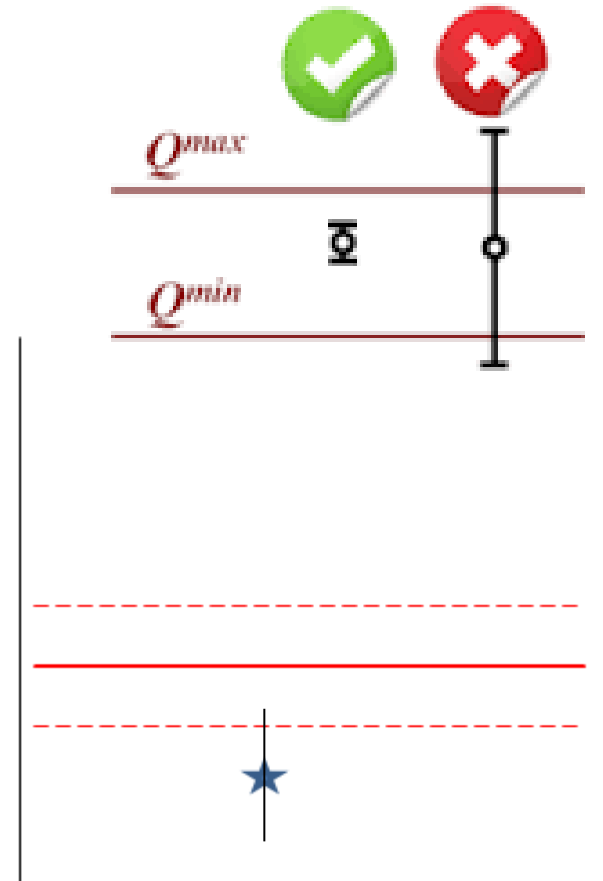
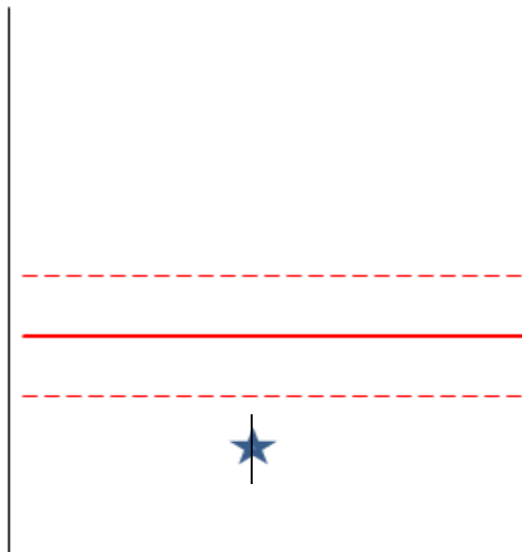
Badanie	Wynik	Jedn.	min	max	norma
Morfologia					
Leukocyty	5,25	tys./ul	4,0	10,0	~
Erytrocyty	6,10 ± 0,15	mln/ul	4,2	6,0	X
Hemoglobina	16,30	g/dl	14	18	~
Hematokryt	48,4	%	40	54	~
MCV	79,3 ± 1,2	fl	80	99	X
MCH	26,7 ± 1,1	pg	28	33	L
MCHC	33,7	g/dl	33	36	~
RDW	10,9 ± 1,0	%	11,5	15	X
PLT	267,0	tys./ul	140	440	~
MPV	8,18	fl	-	-	
Neutrofile	44,6	%	45	70	L
Eozynofile	5,0	%	0,3	5	~
Bazofile	2,0	%	0,2	1	H
Monocyty	6,3	%	3	9	~
Limfocyty	42,1	%	17	45	~
Neutrofile	2,3	tys./ul	2,5	6,5	L
Eozynofile	0,3	tys./ul	0,1	0,5	~
Bazofile	0,10	tys./ul	0,02	0,1	~
Monocyty	0,3	tys./ul	0,2	1,0	~
Limfocyty	2,21	tys./ul	1,0	3,5	~



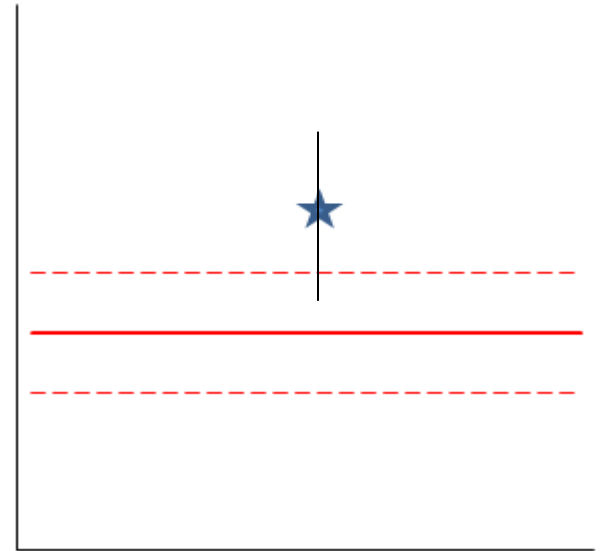
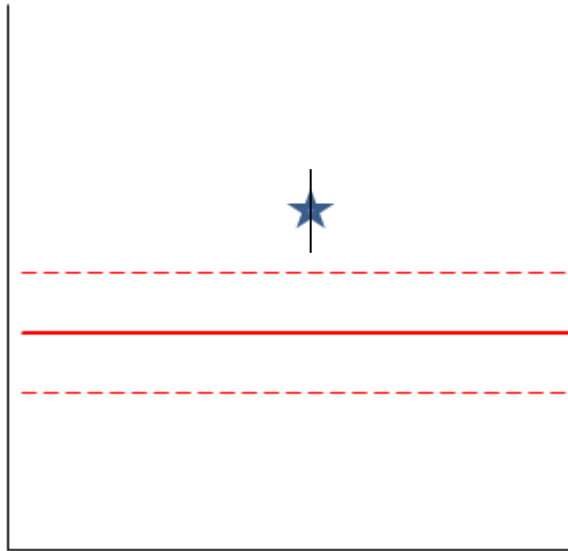
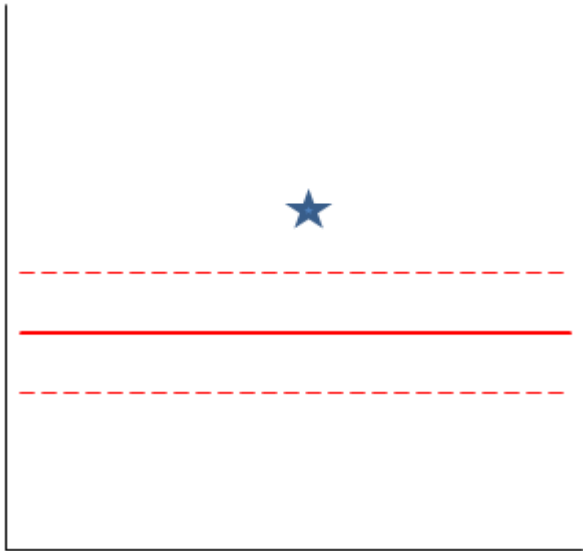
Niepewność a wnioskowanie



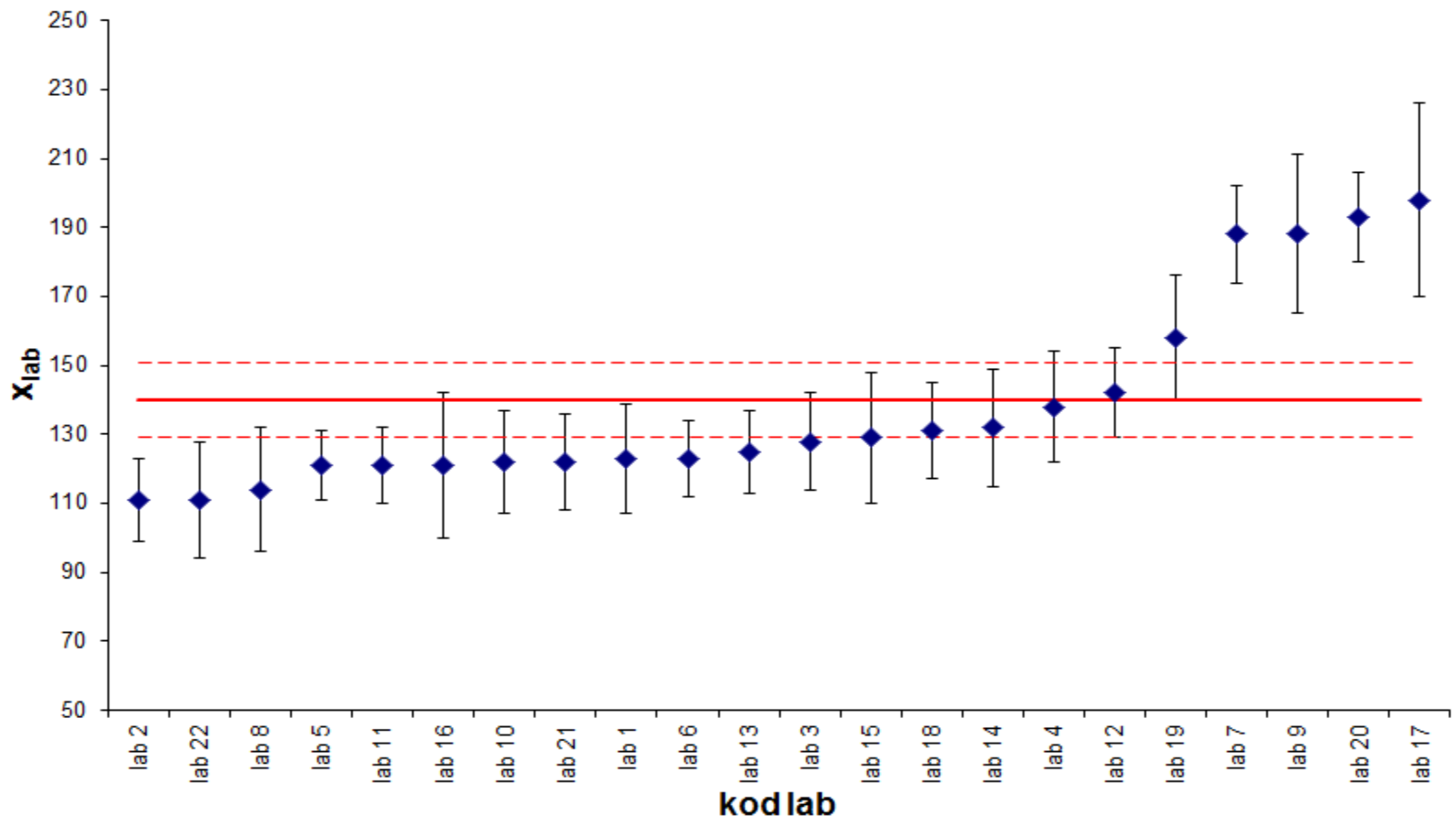
Niepewność a wnioskowanie



Niepewność a wnioskowanie



Niepewność a wnioskowanie



Niepewność a wnioskowanie



Niepewność a wnioskowanie (konsekwencje)

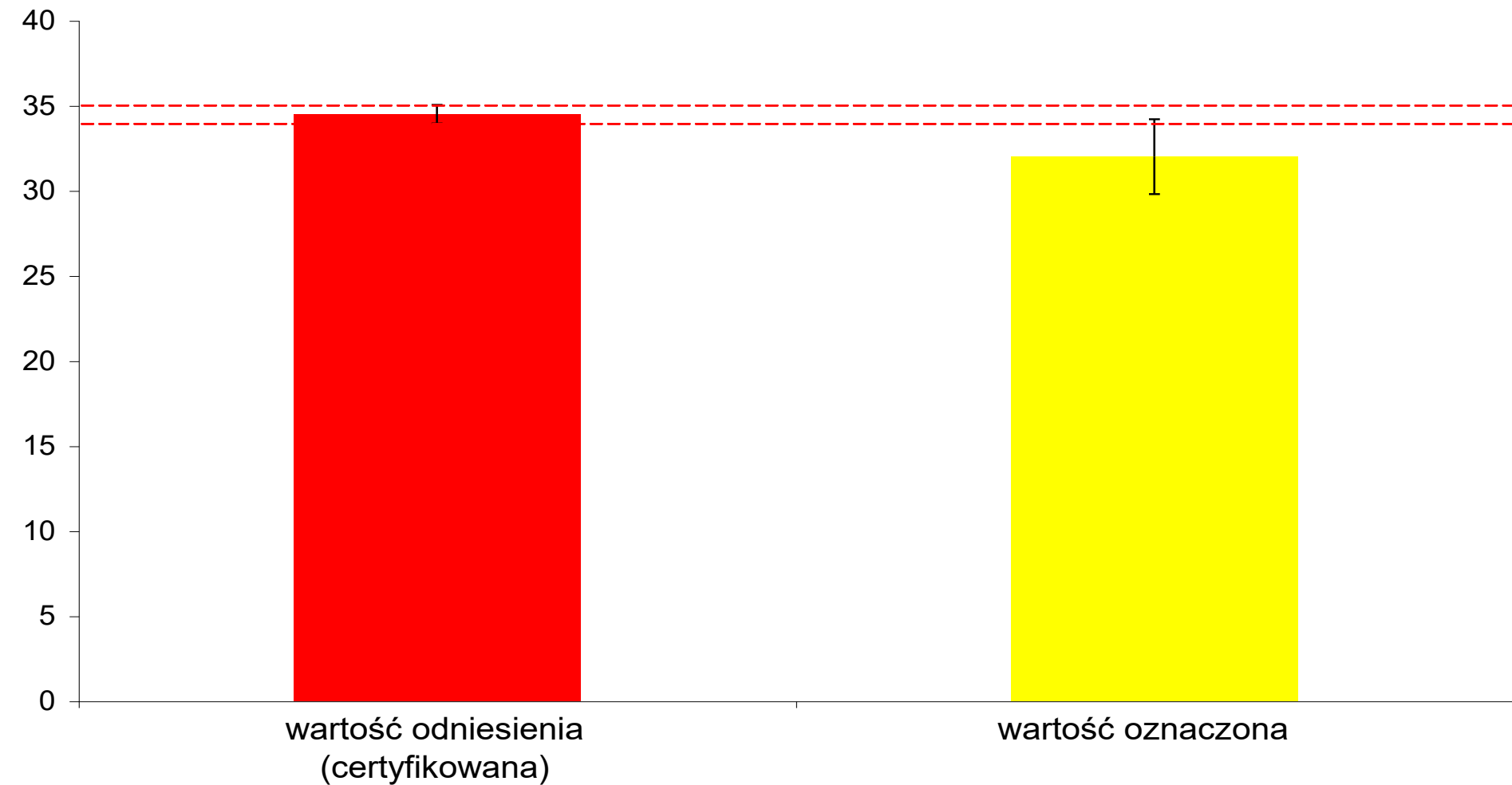


Niepewność konsekwencji

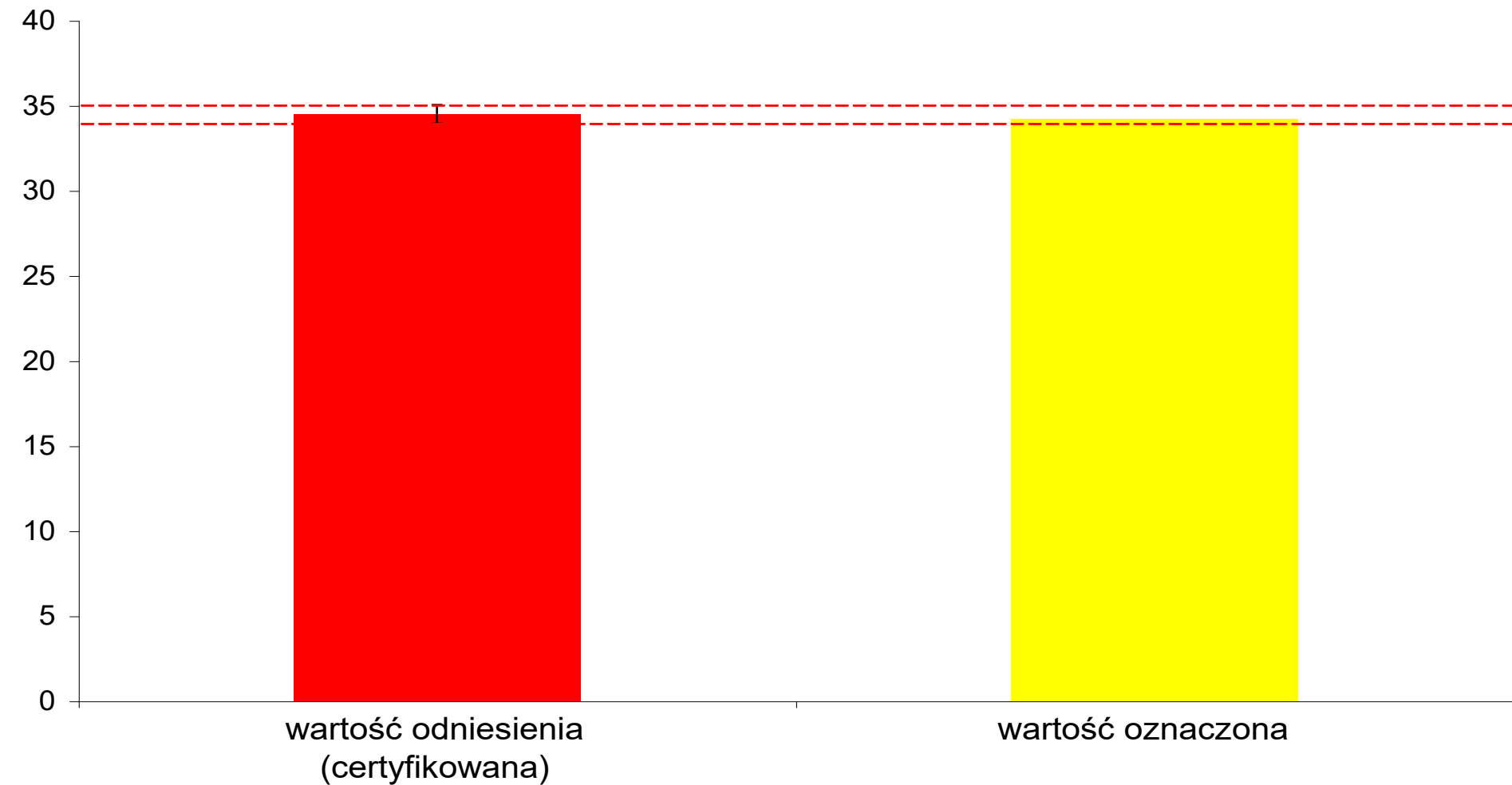
miarodajność
ważność
niepewność
spójność



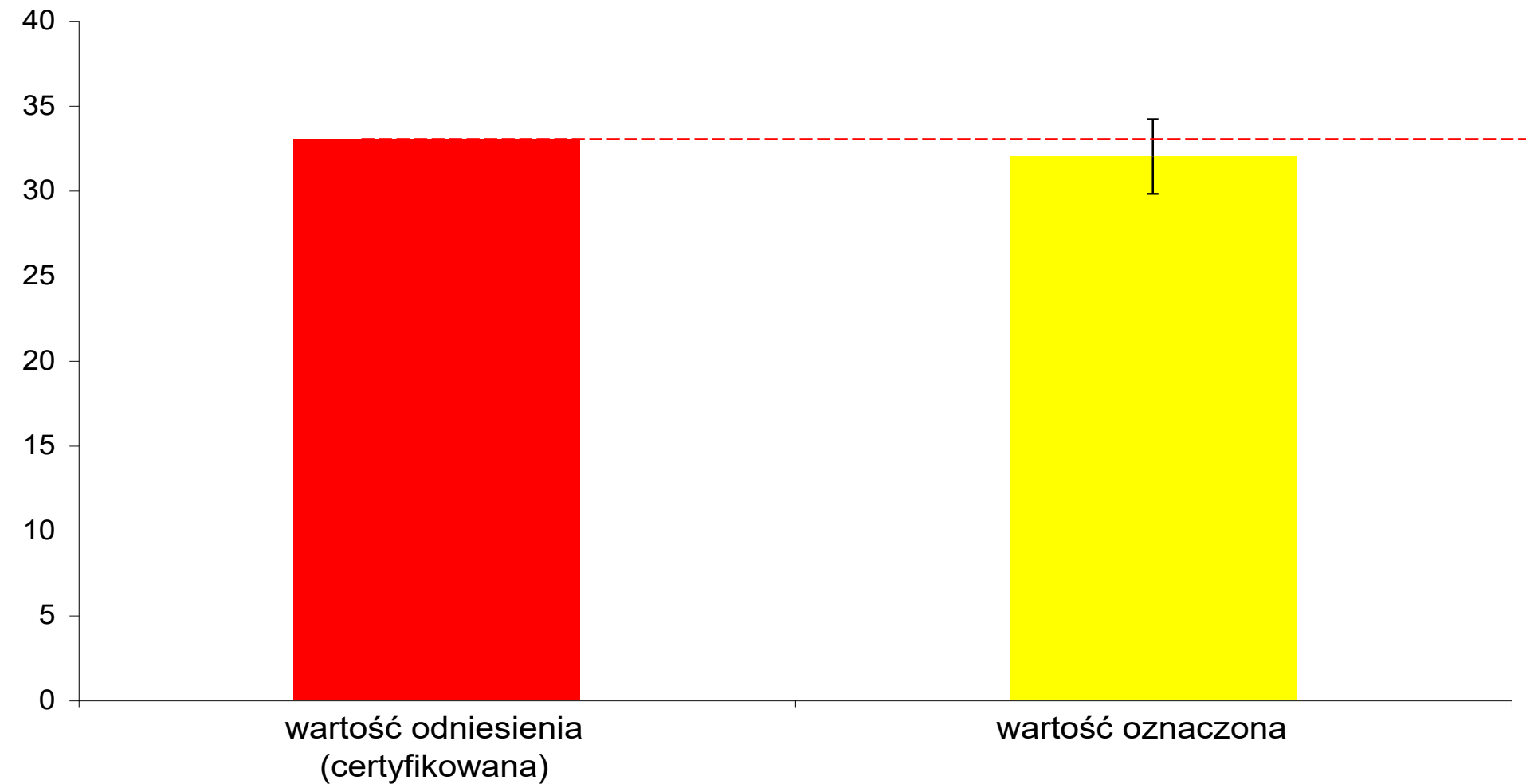
Niepewność a wnioskowanie



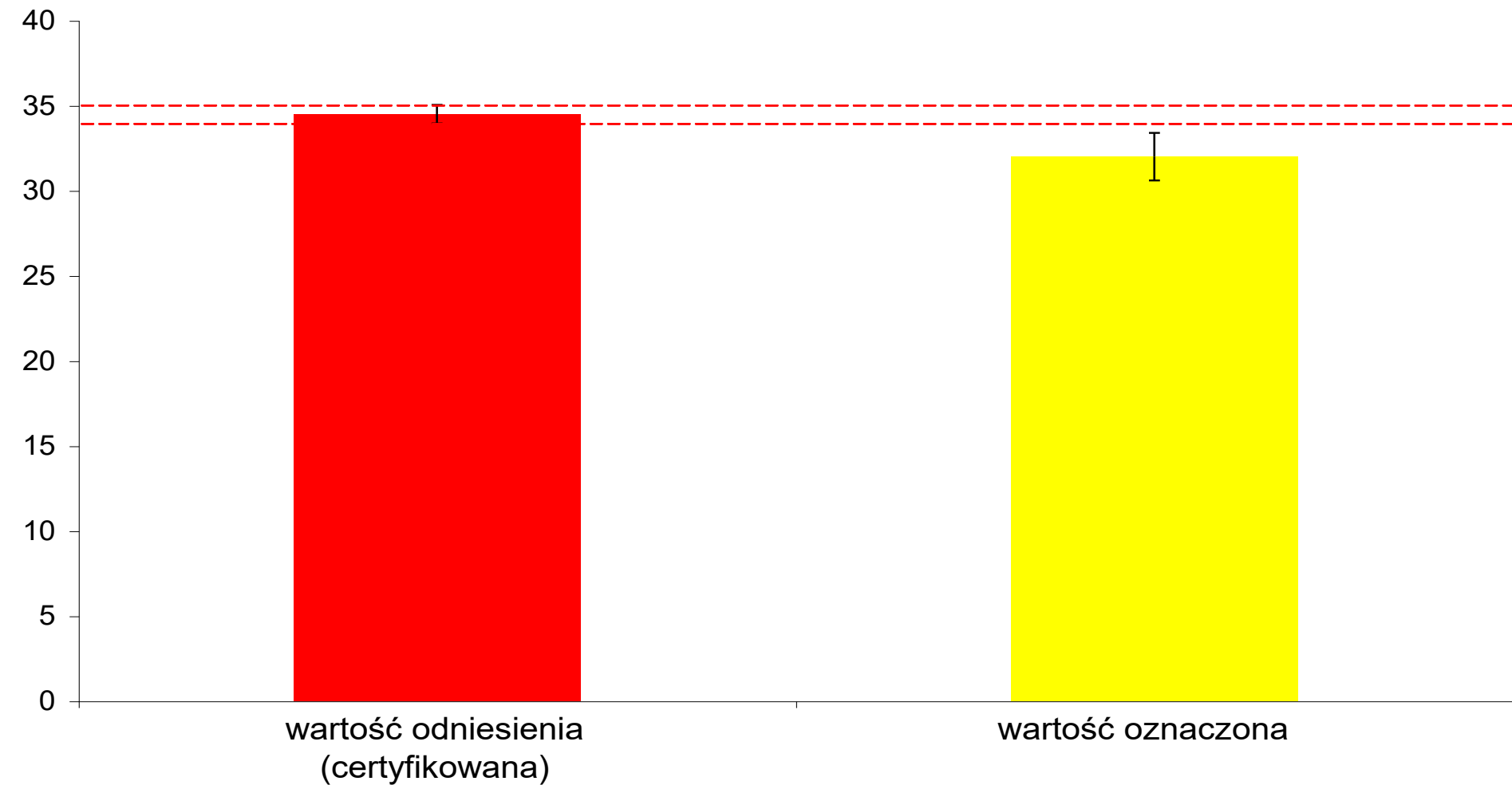
Niepewność a wnioskowanie



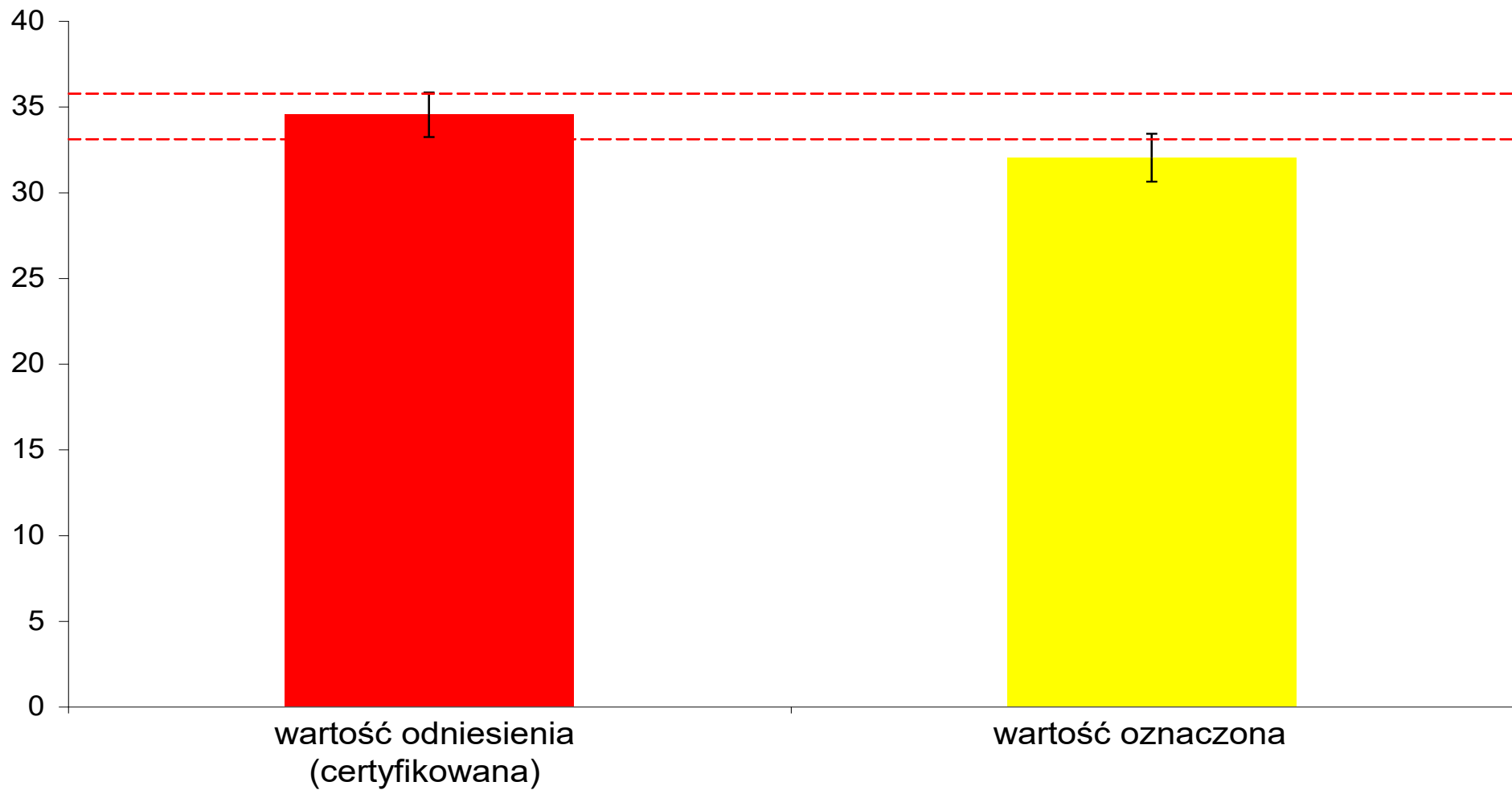
Niepewność a wnioskowanie



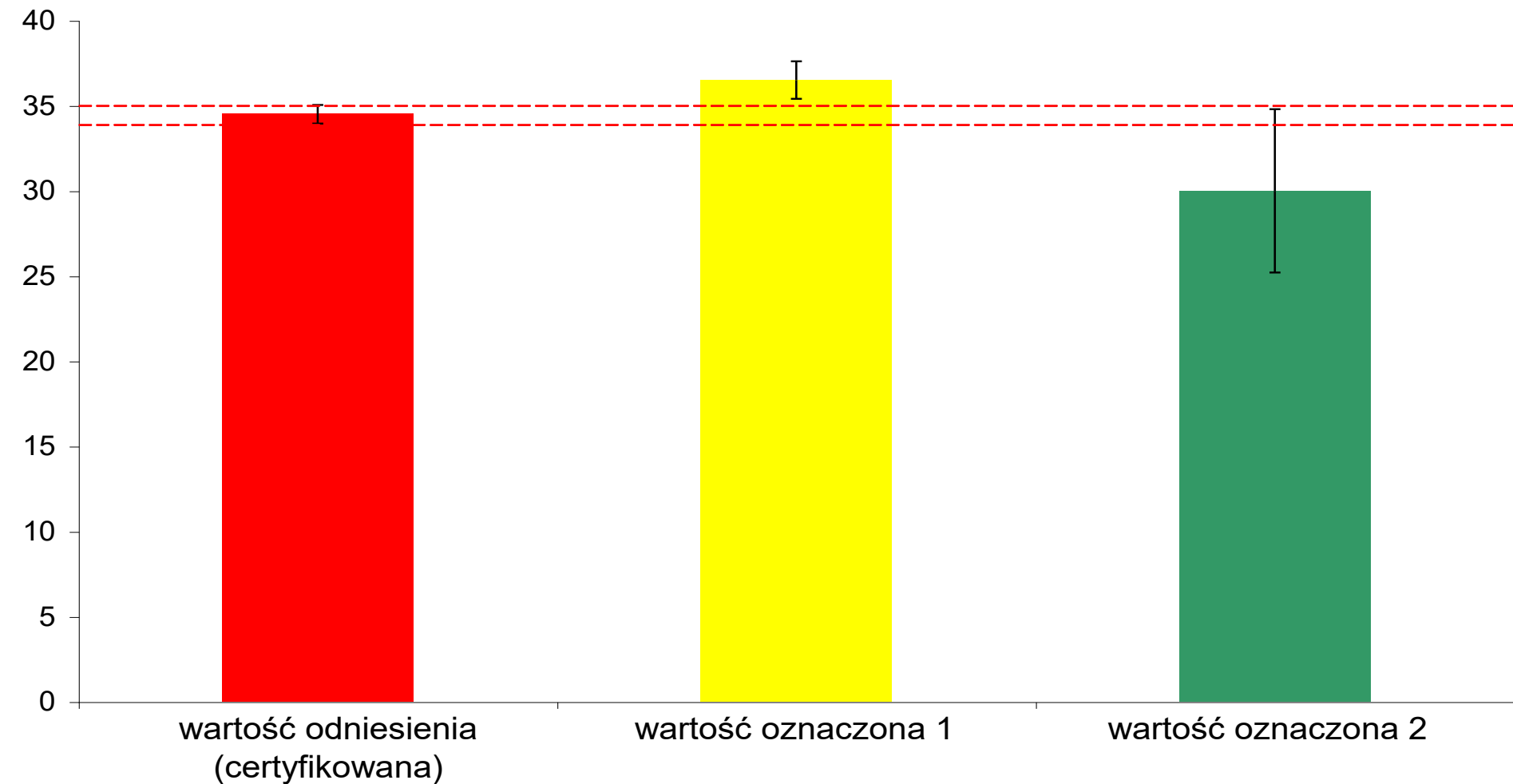
Niepewność a wnioskowanie



Niepewność a wnioskowanie



Niepewność a wnioskowanie



Niepewność a wnioskowanie

$$\frac{s_{ozn}}{\sqrt{n}} < U_{CRM}$$

$$x_{CRM} - U_{CRM} < x_{ozn} < x_{CRM} + U_{CRM}$$

Niepewność a wnioskowanie

$$t = \frac{|x_{ozn} - x_{CRM}|}{s_{ozn}} \sqrt{n}$$

$$t = \frac{|x_{ozn} - x_{CRM}|}{\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{CRM})}^2}}$$

Niepewność a wnioskowanie

$$\left| x_{ozn} - x_{CRM} \right| < 2\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{CRM})}^2}$$

$$\left| x_{ozn} - x_{CRM} \right| \geq 2\sqrt{u_{(x_{ozn})}^2 + u_{(x_{CRM})}^2}$$

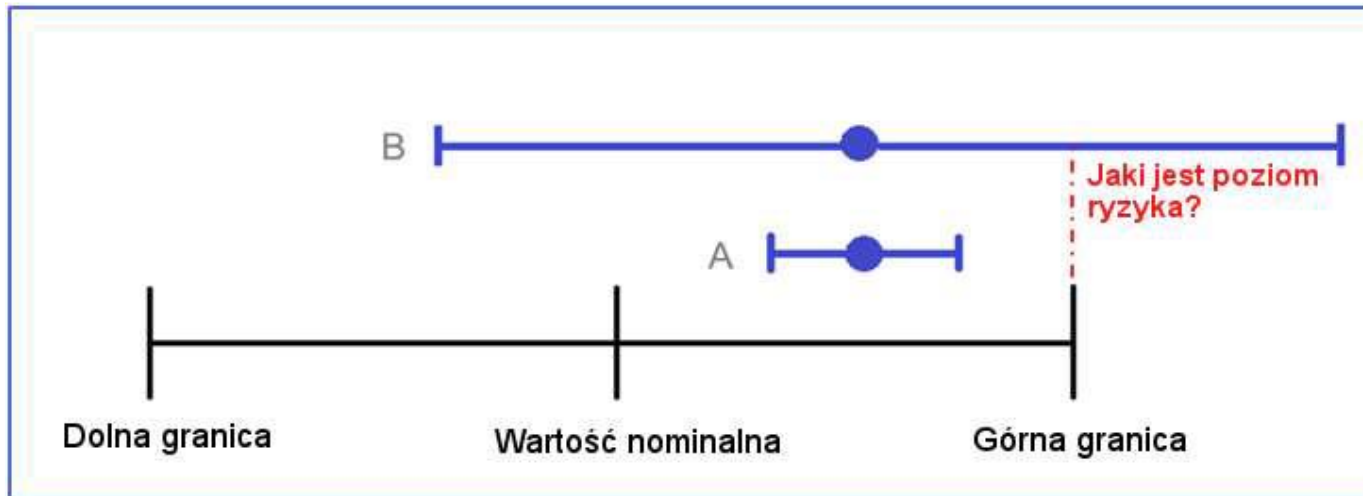
Niepewność a wnioskowanie

$$R = \frac{X_{ozn}}{X_{CRM}} \cdot 100\%$$

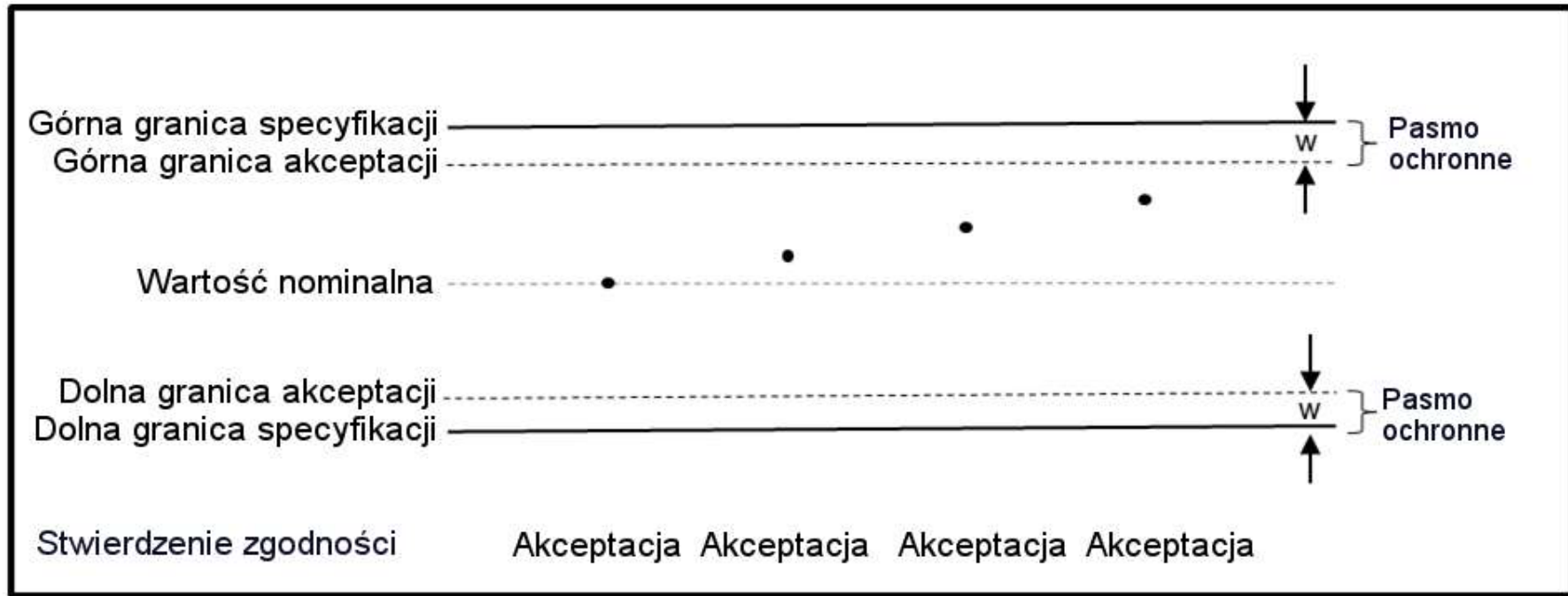
$$U = k \cdot \frac{\sqrt{(u_{(X_{ozn})}^2 + u_{(X_{CRM})}^2)}}{\left(\frac{X_{ozn} + X_{CRM}}{2} \right)}$$

$$Poprawność = R \pm U$$

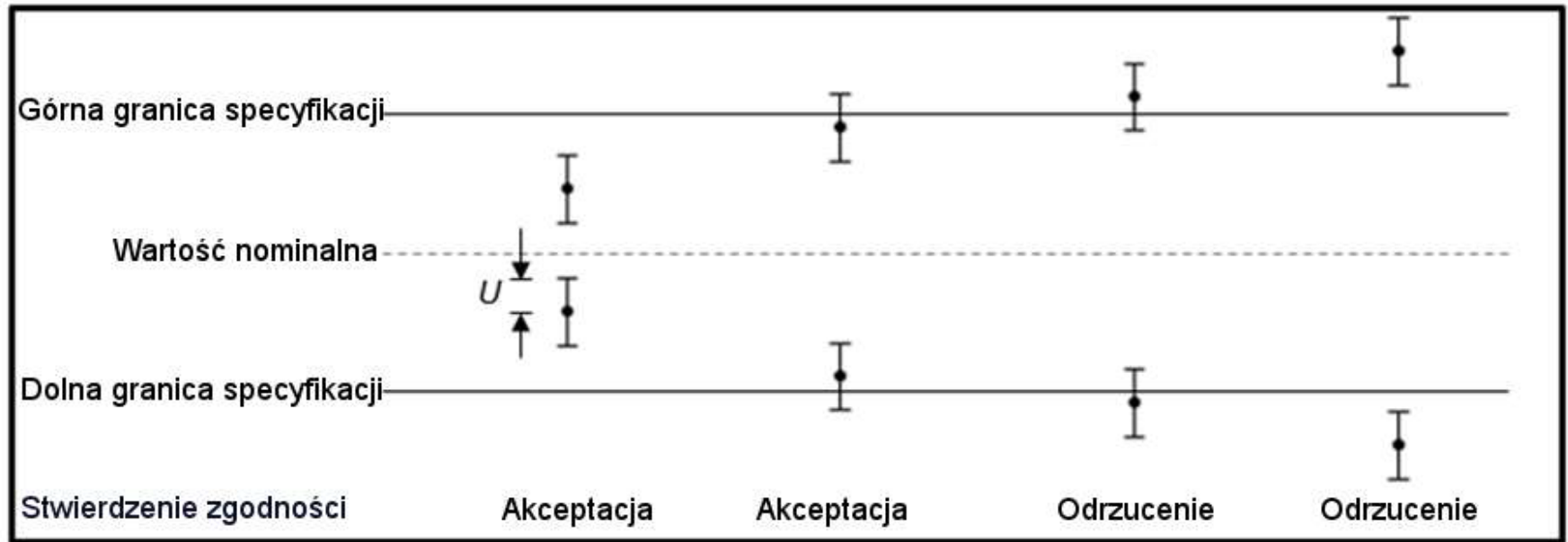
Niepewność a ryzyko



Niepewność a ryzyko



Niepewność a ryzyko



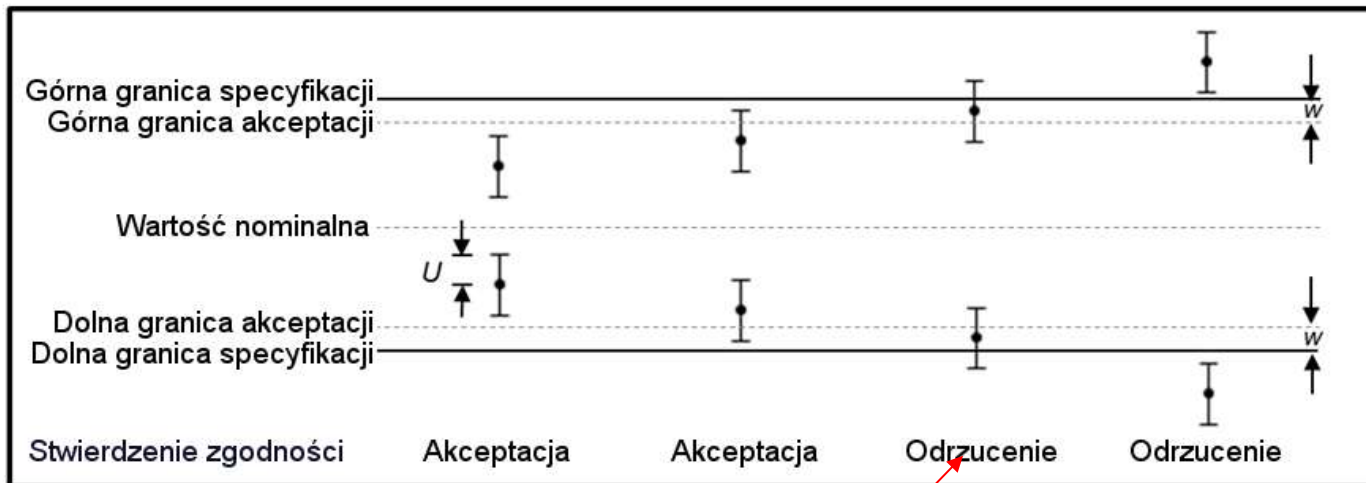
U = 95% rozszerzona niepewność pomiaru

Binarne stwierdzenie zgodności:

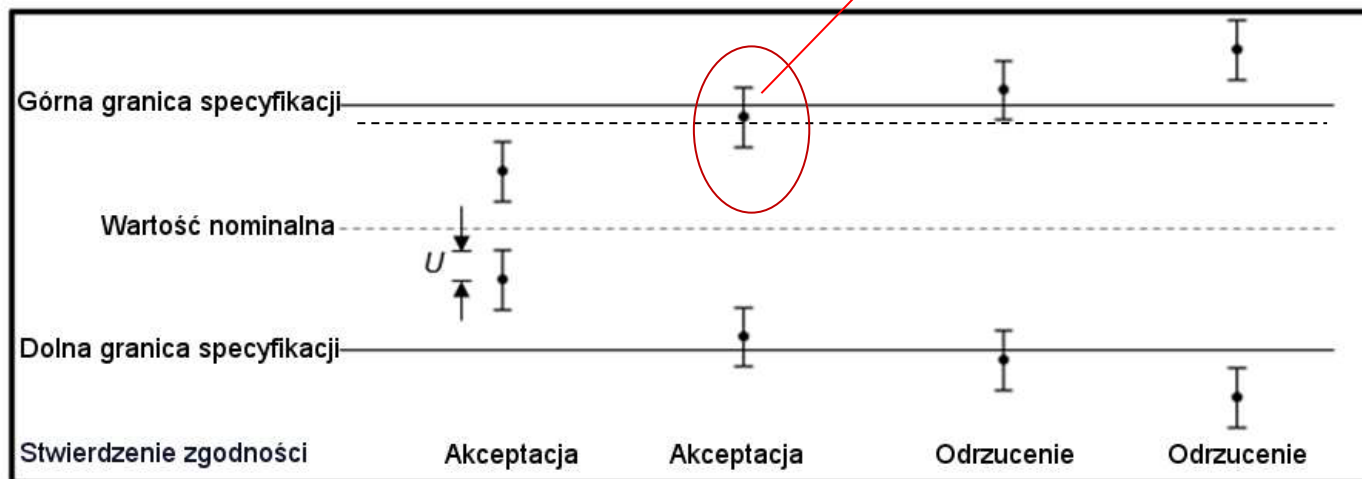
akceptacja

odrzućenie

Niepewność a ryzyko

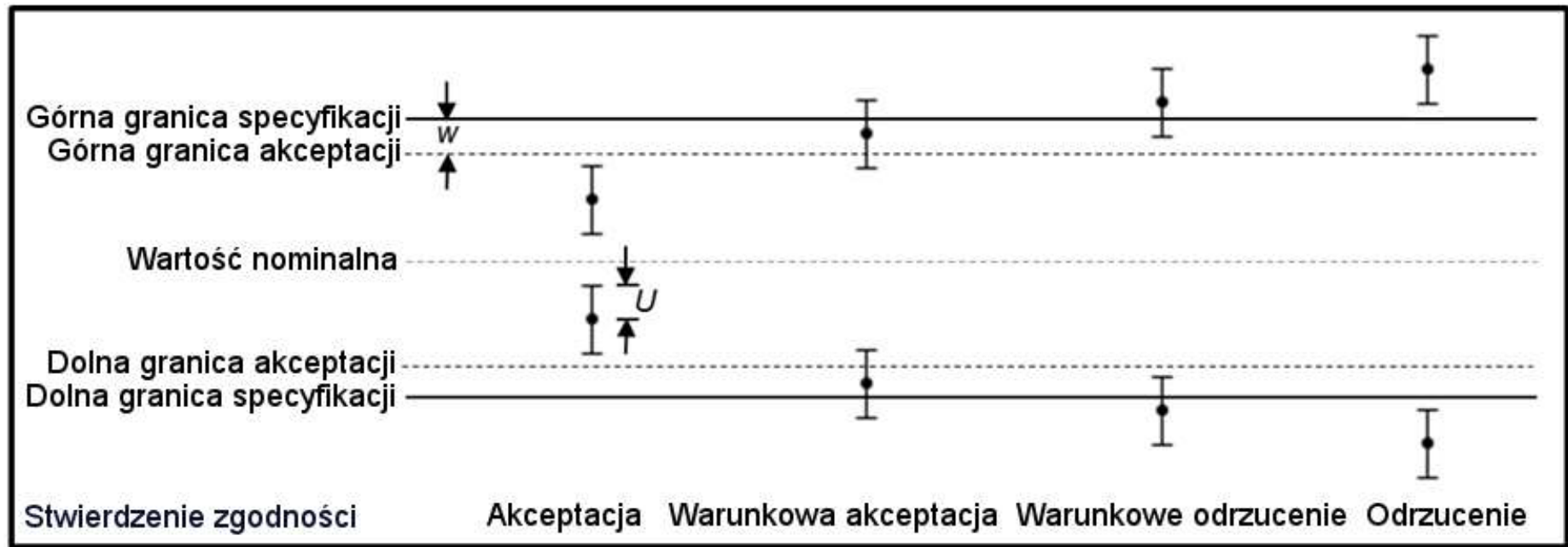


U = 95% rozszerzona niepewność pomiaru



U = 95% rozszerzona niepewność pomiaru

Niepewność a ryzyko

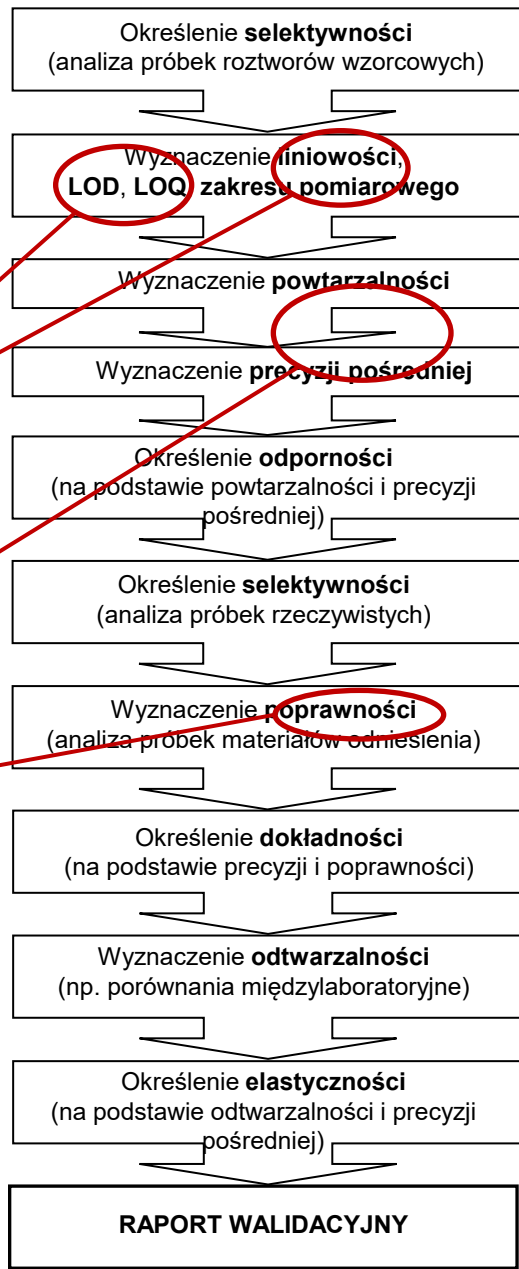


$U = 95\%$ rozszerzona niepewność pomiaru

Niebinarne stwierdzenie zgodności:

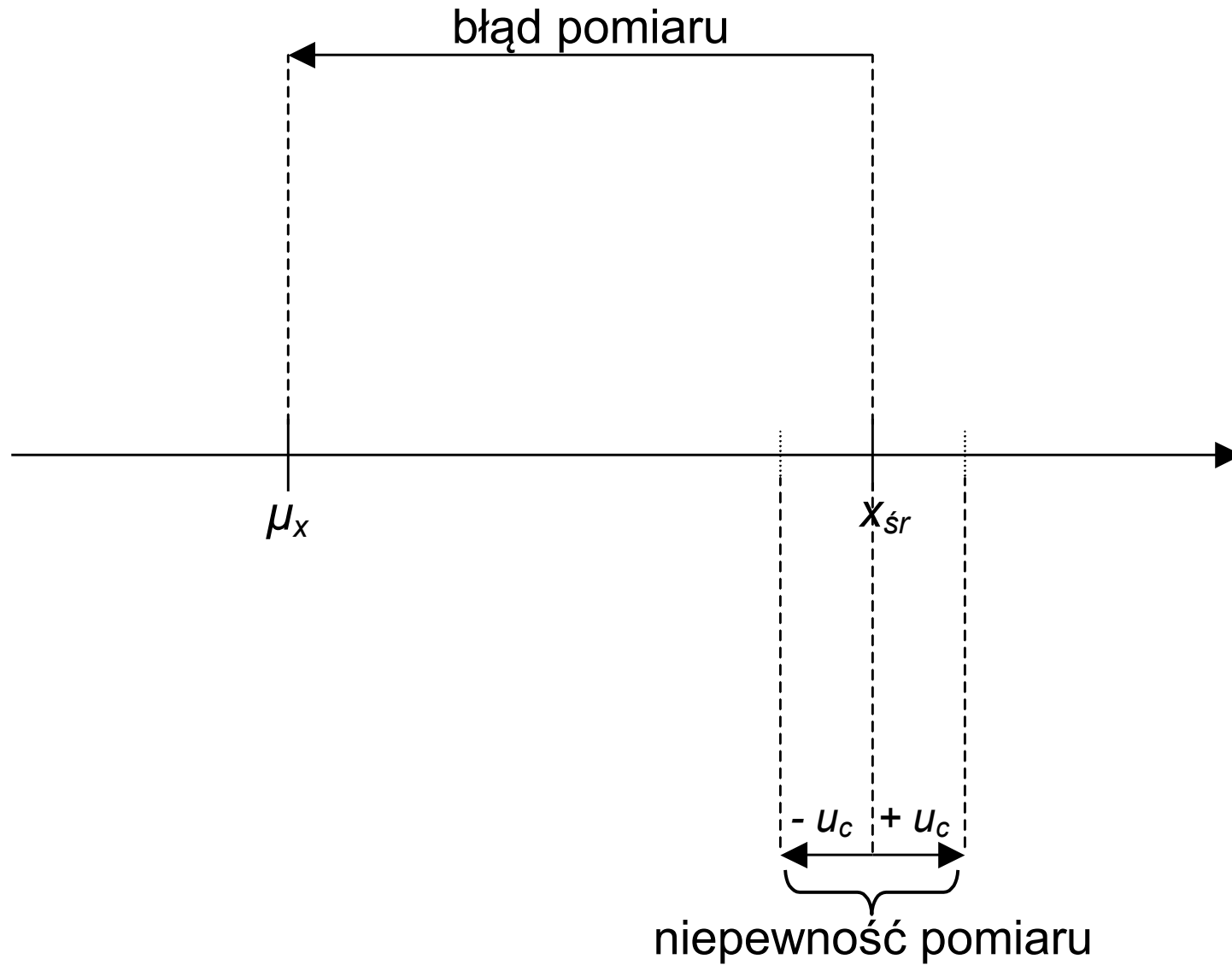
akceptacja,
warunkowa akceptacja,
odrzucenie,
warunkowe odrzucenie

Niepewność a walidacja



$$U = k \sqrt{u_{kal}^2 + u_{LOD}^2 + u_{powt}^2 + u_{popr}^2}$$

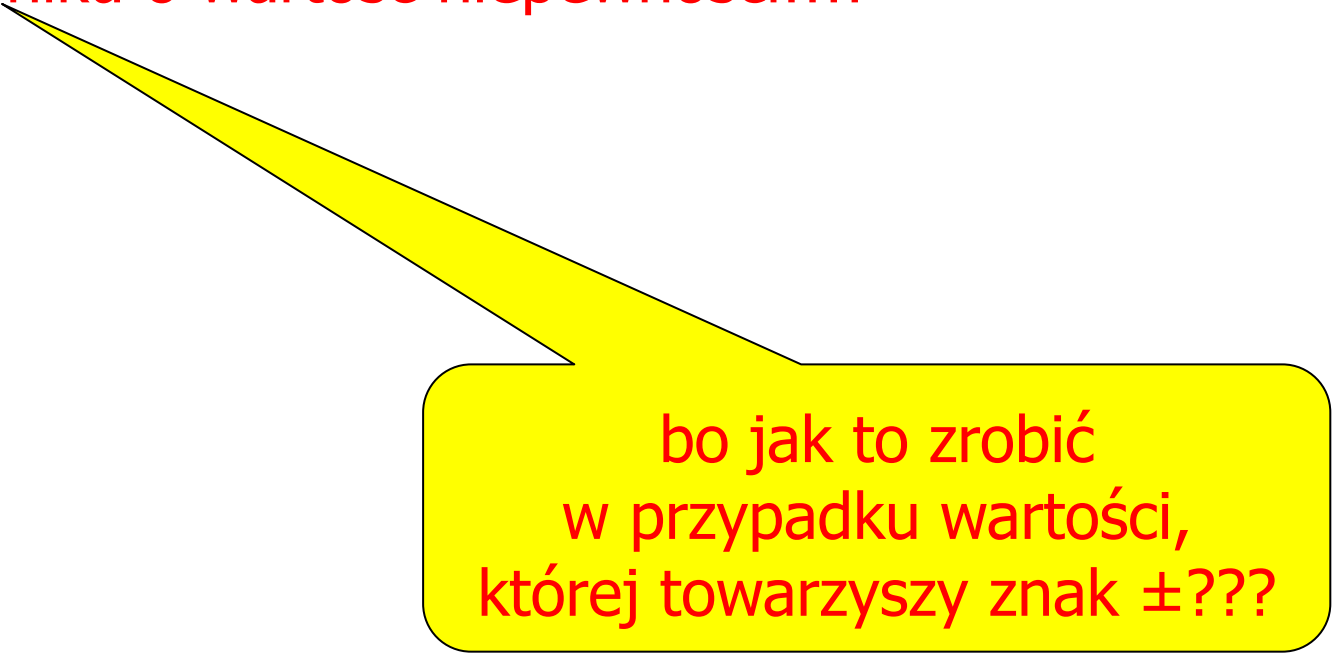
Niepewność a błąd



Niepewność a błąd

Korygować wynik można jedynie uwzględniając wartość błędu systematycznego.

Nie korygujemy wyniku o wartość niepewności!!!!



bo jak to zrobić
w przypadku wartości,
której towarzyszy znak \pm ???

Wynik, jednostka \pm niepewność, jednostka

Wynik \pm niepewność [jednostka]

Zakres wartości (\div) [jednostka]

11,45 mg/l \pm 0,31 mg/l

lub

11,14 \div 11,76 [mg/l]