

# Co je faktor nejistoty?

## Úvod

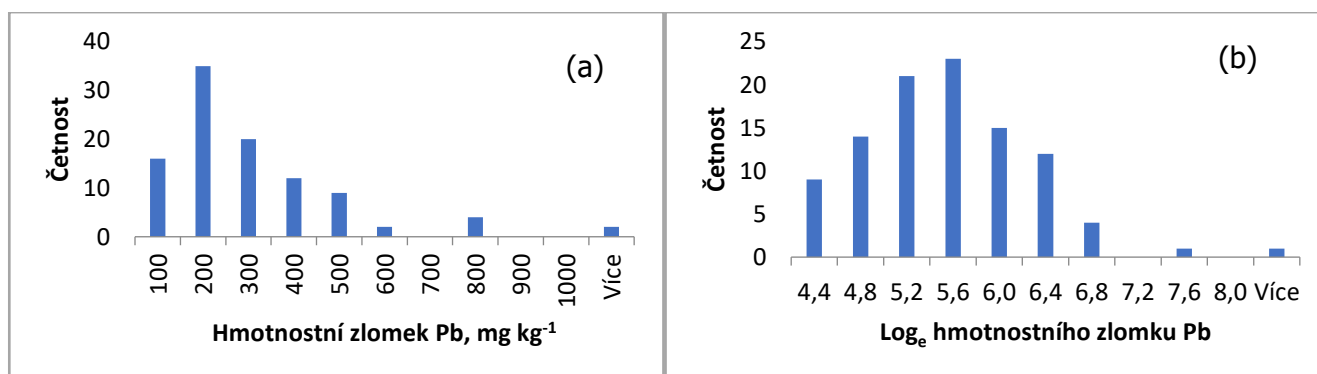
Nejistota výsledku měření je často stejně důležitá jako samotná hodnota měřené veličiny, protože určuje, jaká rozhodnutí lze na základě tohoto výsledku učinit, například posoudit shodu s předpisy. Vhodné vyjádření nejistoty měření (MU) je zásadní a existují situace, kdy tradiční symetrický rozšířený interval nejistoty nestačí. Cílem tohoto letáku je vysvětlit pojem faktoru nejistoty a způsob, jakým jej lze za určitých okolností použít k poskytnutí vhodného a realistického intervalu nejistoty.

## Způsoby vyjádření nejistoty měření

Mnoho laboratoří nyní odhaduje nejistotu měření a obvykle ji vyjadřuje buď jako rozšířenou nejistotu ( $U$ ), nebo jako relativní rozšířenou nejistotu ( $U'$ ), obvykle s koeficientem rozšíření ( $k$ ) rovným dvěma pro přibližně 95% spolehlivost. Výsledek měření se pak vyjadřuje jako  $x \pm U$  (kde  $\pm$  je "plus minus"). Rozsah hodnot, které obsahují hodnotu měřené veličiny (tj. skutečnou hodnotu koncentrace analytu), je pak mezi  $x - U$  a  $x + U$  s přibližně 95% spolehlivostí. Příkladem může být výsledek měření  $50 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$ , kde se předpokládá, že hodnota měřené veličiny leží mezi 45 a 55  $\text{mg kg}^{-1}$ . Tento přístup obecně funguje dobře, pokud hodnota MU není vysoká (např. relativní standardní nejistota  $u'$  není vyšší než 20 %) nebo pokud rozdělení četností opakovaných měření není v obvyklém Gaussově (tj. normálním) tvaru, ale je kladně zešikmené. V těchto situacích je užitečnějším způsobem vyjádření MU faktor nejistoty ( $^F U$ ) a výsledek měření se vyjadřuje jako  $x \times / ^F U$  (kde " $\times /$ " představuje krát a děleno). V předchozím příkladu, ale s mnohem větší MU vyjádřenou jako faktor nejistoty  $^F U = 2,0$ , je interval nejistoty  $50 \times / 2,0$  od 25 (tj.  $50/2$ ) do 100 ( $50 \times 2$ )  $\text{mg kg}^{-1}$ , což je zjevně asymetrický konfidenční interval.

## Jak se faktor nejistoty vypočítá?

První příklad výpočtu  $^F U$  se týká stanovení olova v kontaminované půdě a zahrnuje MU vzniklou při primárním odběru vzorků svrchní vrstvy půdy. Podrobný popis je uveden na jiném místě [1], ale klíčové je, že bylo odebráno 100 vzorků v síti napříč lokalitou a odesláno ke stanovení Pb metodou ICP-AES po kyselém rozkladu v kompetentní laboratoři. MU byla odhadnuta pomocí "duplikátní metody" ([1] str. 17-19), při níž byly z 10 náhodně vybraných vzorků odebrány duplikátní vzorky, které byly oba analyzovány dvakrát, což vedlo ke 40 výsledkům měření.



Obrázek 1. Histogramy koncentrace Pb (ve formě hmotnostních zlomků v  $\text{mg kg}^{-1}$ ) změřených ve 100 vzorcích půdy prezentovaných (a) v původní lineární škále (b) po zlogaritmování

V tomto případě byla MU odhadnuta pouze ze směrodatné odchylky opakovatelnosti, která byla hlavním zdrojem nejistoty. Analytické vychýlení bylo ověřeno měřením CRM a bylo zjištěno, že je zanedbatelné.



**Eurachem**

A FOCUS FOR  
ANALYTICAL CHEMISTRY  
IN EUROPE

Pokud je MU vyjádřena jako  $U'$ , vypočítá se ze směrodatné odchylky ( $s_{meas}$ ) naměřené hodnoty veličiny ( $x$ ), obvykle s použitím koeficientu rozšíření 2 pro přibližně 95% spolehlivost, podle rovnice

$$U' = 100 \frac{2s_{meas}}{x} \% \quad \text{rovnice 1}$$

Platnost této rovnice předpokládá, že rozdělení četností replikovaných výsledků měření je Gaussovo. Pokud se však ukáže, že toto rozdělení je kladně zešikmené (obr. 1a), může být lognormální. To lze potvrdit tak, že ze všech výsledků měření vezmeme přirozený logaritmus  $\ln(x)$  nebo  $\log_e(x)$  a určíme, zda pak dostaneme téměř normální rozdělení\* (obr. 1b).

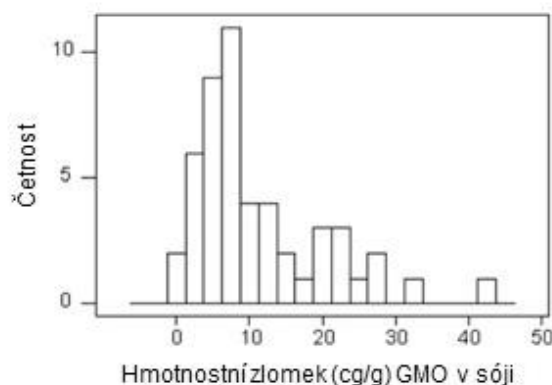
Faktor nejistoty  $^FU$  lze vypočítat ze směrodatné odchylky měření ( $s_{L,meas}$ ) těchto 40 logaritmicke transformovaných výsledků měření, které byly získány použitím "duplikátní metody", s využitím

$$^FU = \exp(2s_{L,meas}) = e^{2s_{L,meas}} \quad \text{rovnice 2}$$

Prakticky lze  $^FU$  vypočítat zadáním původních 40 výsledků měření do softwarového balíku, který používá analýzu rozptylu (ANOVA), např. [2]. Pro tento příklad byla hodnota  $^FU$  vypočtena jako 2,62 a je použitelná v koncentračním rozsahu použitých duplikátů. Pro typický výsledek jednoho měření  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  by tedy hodnota měřené veličiny ležela mezi 115 ( $300/2,62$ ) a 784 ( $300 \times 2,62$ )  $\text{mg kg}^{-1}$ . Tento široký a asymetrický konfidenční interval je způsoben především nejistotou vyplývající z procesu odběru vzorků v důsledku vysoké míry heterogenity Pb v půdách v rámci každého odběrového místa.

## Širší důsledky

Vysoké hladiny a asymetrická rozdělení nejistoty mohou vznikat také v analytické části procesu měření. Například ve studii věnované stanovení geneticky modifikovaných organismů (GMO) v sóji [3] (obr. 2) rozdělení naznačuje, že  $^FU$  by mohl být nejvhodnějším způsobem vyjádření MU v některých čistě analytických systémech, stejně jako u těch, kde dominuje nejistota z odběru vzorků. V takových situacích lze  $^FU$  vypočítat pomocí rovnice (2), aniž by bylo nutné použít ANOVA.



Obrázek 2. Log-normální distribuce měření ze zkoušení způsobilosti GMO v sóji [3]

## Sdělování nejistoty měření

Jedním z problémů při používání  $^FU$  k vyjádření MU je jasné sdělení jeho významu uživateli výsledků měření. Vyjádření výsledku měření může mít tvar  $x \times ^FU$ . Tento leták bude snad jedním ze způsobů, jak pomoci při sdělování významu výsledku vyjádřeného v tomto tvaru.

## Více informací / další literatura

[1] Ramsey M. H., Ellison S. L. R. and Rostron P., (eds.) Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*. Second Edition. Example A2, p44-52. Eurachem (2019) ISBN 978 0 948926-35-8. Available from <http://www.eurachem.org>.

Český překlad: Milde D. (ed.): *Kvalimetrie 25: Nejistota vzorkování*. Eurachem-ČR, Ústí nad Labem 2020. (ISBN 978-80-86322-13-1). Dostupné z [www.eurachem.cz](http://www.eurachem.cz).

[2] RANOVA3, available from <https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/through-interests/divisions/analytical/amc/software/>.

[3] AMC (2004) GMO Proficiency testing: Interpreting z-scores derived from log-transformed data Technical Brief No 18 [https://www.rsc.org/images/GMO-proficiency-testing-technical-brief-18\\_tcm18-214857.pdf](https://www.rsc.org/images/GMO-proficiency-testing-technical-brief-18_tcm18-214857.pdf).

\* V tomto příkladu (obr. 1) je rozdělení ze 100 různých míst odběru vzorků. Kladné zešikmení je způsobeno heterogenním rozložením analytu v tomto měřítku. Tato heterogenita se pravděpodobně uplatňuje v menším měřítku i v rámci jednoho místa, což se odráží v odhadu MU.

