



Univerzita Palackého v Olomouci

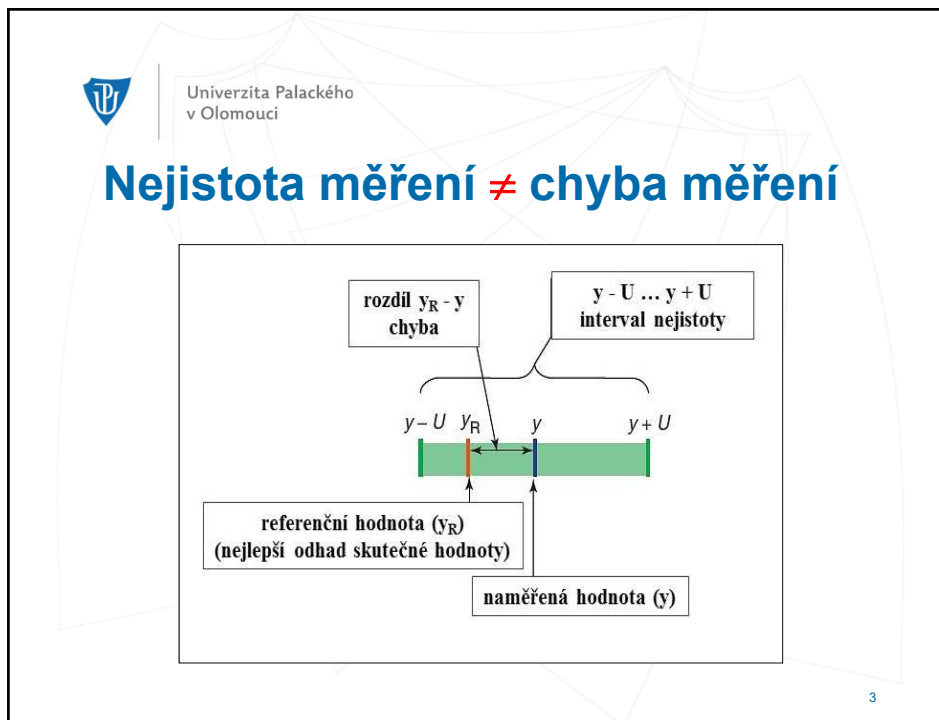
### Definice nejistoty (dle VIM 3)

- Nezáporný parametr charakterizující rozptýlení hodnot veličiny přiřazených k měřené veličině na základě použité informace.
- **POZNÁMKA 1** Nejistota měření zahrnuje složky pocházející ze systematických vlivů, jako například složky související s korekcemi a přidělenými hodnotami veličiny etalonů, stejně jako definiční nejistotu. ...
- **POZNÁMKA 2** Parametrem může být např. směrodatná odchylka nazvaná standardní nejistota měření, nebo polovina šířky intervalu, který má stanovenou pravděpodobnost pokrytí.
- **POZNÁMKA 3** Nejistota měření obecně sestává z mnoha složek. ...
- Část výsledku za  $\pm$

Navážené množství látky je  
 **$25,9 \pm 2,8$  g,**  
 tj. množství látky je mezi 23,1 a 28,7 g

25,9  
 ───────────┬──────────  
 2,8            2,8

2



Univerzita Palackého v Olomouci

## Nejistota měření

- Nejistota měření poskytuje kvantitativní údaj o kvalitě výsledku měření.
- ČSN EN ISO 17025:2018 odst. 7.6.3: *Laboratoř provádějící zkoušení musí vyhodnocovat nejistoty měření. Tam, kde zkušební metoda neumožňuje rigorosní vyhodnocení nejistoty měření, musí se provést odhad na základě pochopení teoretických principů metody nebo praktických zkušeností z provádění dané zkušební metody.*
- Základním předpokladem použití nejistoty měření je kvantitativní odhad její velikosti podle jednotné metodiky platné pro všechny obory měření.
- Základní dokument popisující obecně způsoby vyhodnocení nejistoty měření: **Pokyn ISO pro vyjádření nejistoty měření (GUM – Guide to the expression of uncertainty in measurement, 1995).**
- GUM uvádí dva rozdílné způsoby vyhodnocení nejistoty.

ISO IEC

GUIDE 98-3

Uncertainty of measurement —  
Part 3:  
Guide to the expression of  
uncertainty in measurement  
(GUM:1995)

IncertiGuide de mesure —  
Partie 3 Guide pour l'expression de l'incertitude de  
mesure (GUM:1995)


TECHNICKÁ NORMALIZAČNÍ INFORMACE Československá normalizační komise

Nejistoty měření –  
Část 3: Pokyn pro vyjádření nejistoty měření  
(GUM:1995) (Pokyn ISO/IEC 98-3) TNI 01 4109-3

ISO/IEC GUIDE 98-3:2008

Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)  
IncertiGuide de mesure — Partie 3: Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM:1995)

Tato TNI 01 4109-3 je českou verzí normalizačního dokumentu ISO/IEC GUIDE 98-3:2008.

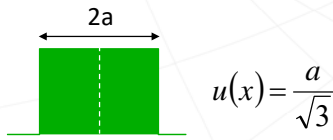
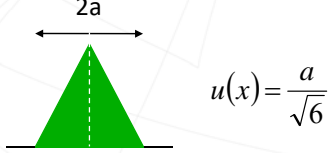

 Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Standardní nejistota $u(x)$


- Vyhodnocení standardní nejistoty způsobem A  
opakovaná pozorování náhodné proměnné – **normální rozdělení**

$$u(x) = s \quad s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

- Vyhodnocení standardní nejistoty způsobem B

<b>rovnoměrné rozdělení</b> 	<b>trojúhelníkové rozdělení</b> 
--	---

5


 Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Kombinovaná standardní nejistota $u_c(y)$

- **Zákon šíření (propagace) nejistot**

$$y = f(x_i, x_j, \dots) \quad \text{př.} : c = \frac{m}{M \cdot V}$$

**VSTUPNÍ VELIČINY NEKORELOVANÉ**

$$u(y(x_{i,j..})) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} u(x_i) \right)^2}$$

**VSTUPNÍ VELIČINY KORELOVANÉ**

$$u(y(x_{i,j..})) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} u(x_i) \right)^2 + \sum_{i,k=1}^n \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_k} s(x, ik) \right)}$$

6

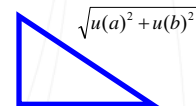


Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Kombinovaná standardní nejistota $u_c(y)$

- Sčítání nebo odčítání  $y = p + q - r + \dots$   
nejistoty se propagují ve formě **směrodatných odchylek**

$$u_c(y) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + u(r)^2 + \dots}$$



- Násobení nebo dělení př.  $y = (p \cdot q \cdot r \dots)$  nebo  $y = p / (q \cdot r \dots)$   
nejistoty se propagují ve formě **relativních směrodatných odchylek**

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \left(\frac{u(r)}{r}\right)^2 + \dots}$$

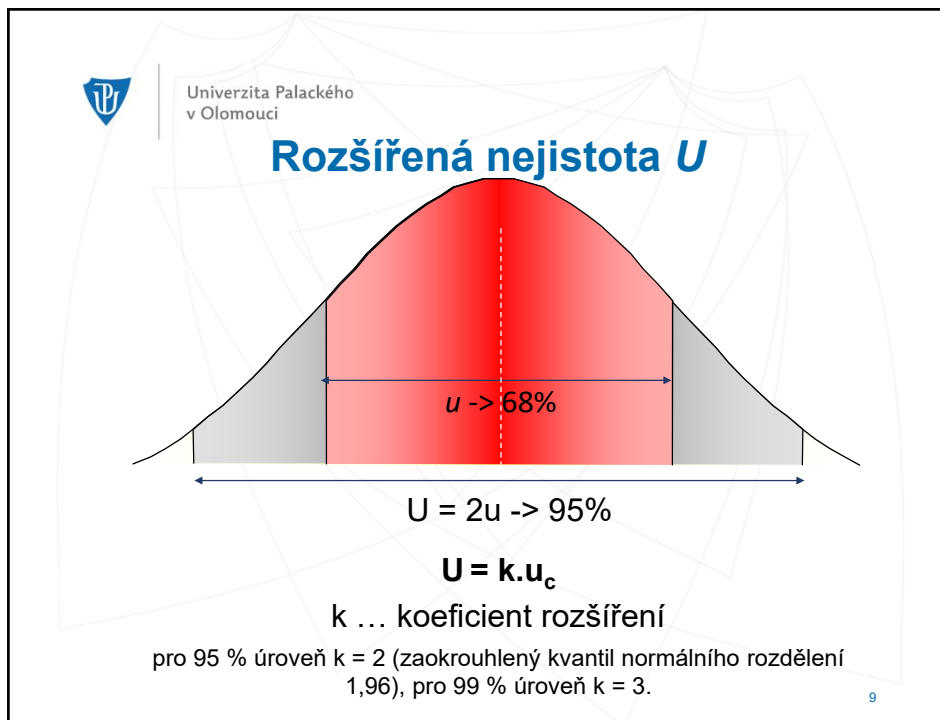
7



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Příklady zákon propagace nejistot

1. 10 ml pipeta třídy A byla použita k odměření 20 ml destilované vody. Vypočítejte absolutní a relativní nejistotu odměřeného objemu, víte-li, že standardní nejistota pipety  $u(V) = 0,06$  ml.
2. Referenční roztok byl připraven rozpuštěním 0,05 g hydrochinonu s čistotou  $(99,9 \pm 0,1 \%)$  ve směsi methanol:voda v 50 ml odměrné baňce. Standardní nejistota vážení je 0,0002 g, standardní nejistota objemu baňky je 0,066 ml. Vypočtete standardní kombinovanou a rozšířenou nejistotu koncentrace roztoku.
3. Pro analytickou techniku určení koncentrace ve vzorku platí vztah  $S_m = k \cdot c + S_r$ . Vypočtete absolutní a relativní nejistotu koncentrace ve vzorku, pokud  $S_m = 24,37 \pm 0,02$ ;  $S_r = 0,96 \pm 0,02$ ;  $k = 0,186 \pm 0,003 \text{ ppm}^{-1}$ . (Údaje za  $\pm$  jsou standardní nejistoty.)



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Prezentování nejistoty

- Je možné uvádět výsledek a nejistotu několika způsoby, nejčastější je uvádění výsledku  $x$  spolu s rozšířenou nejistotou  $U$  vypočtenou s použitím koeficientu rozšíření  $k = 2$  (což odpovídá konfidenční úrovni přibližně 95 %). Doporučuje se následující forma zápisu:

**Výsledek:  $(x \pm U)$  (jednotek)**

Př.: obsah Pb:  $2,84 \pm 0,60$  mg/kg

doplňná informace, že jde o rozšířenou nejistotu a konfidenční hladinu (rozšířená nejistota,  $k = 2$ )



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Převod údajů na standardní nejistotu $u(x)$

- **Směrodatná odchylka – použít přímo:**
  - Příklad: opakované vážení závaží 0,3 g poskytlo  $s = 0,00021$  g  $\Rightarrow u(x) = 0,00021$  g.
  - Stanovení aflatoxinu v potravine  $n = 4$ ,  $\bar{x} = 2,10$  mg kg<sup>-1</sup> a  $s = 0,14$  mg kg<sup>-1</sup>  $\Rightarrow u(x) = 0,14/\sqrt{4} = 0,07$  mg kg<sup>-1</sup>.
- **Interval spolehlivosti – převést podělením 1,96 (kvantilem t):**
  - Kalibrační list vah udává nejistotu jako 95% interval spolehlivosti  $\pm 0,0004$  g  $\Rightarrow u(x) = 0,0004/1,96 = 0,0002$  g.
- **Rozšířená nejistota – převést podělením 2 (koeficientem pokrytí):**
  - Kalibrační certifikát uvádí rozšířenou nejistotu odměrné baňky 0,03 ml s  $k = 2 \Rightarrow u(x) = 0,03/2 = 0,015$  ml.
- **Uvedený rozsah – převést použitím rovnoměrného nebo trojúhelníkového rozdělení:**
  - Příklad: čistota sloučeniny je  $99,9 \pm 0,1$  %  $\Rightarrow u(x) = 0,1/\sqrt{3} = 0,058$  %.
  - Příklad: u 100 ml baňky výrobce udává preciznost  $\pm 0,08$  ml  $\Rightarrow u(x) = 0,08/\sqrt{6} = 0,033$  ml.



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Kroky vyhodnocení nejistoty měření podle GUM

### 1. Specifikace měřené veličiny:

- Sestavit vztah  $y = f(x_1, x_2, \dots)$  mezi konečným výsledkem a všemi parametry, na kterých závisí, například: měřené veličiny, kalibrační standardy


### 2. Identifikace zdrojů nejistoty:

- Na základě SOP.
- Často je vhodné analytický proces rozdělit do bloků a vyhodnocovat nejistoty celých bloků (grafické znázornění – diagram příčin a následků).

### 3. Vyhodnocení složek nejistoty $u(x)$ .

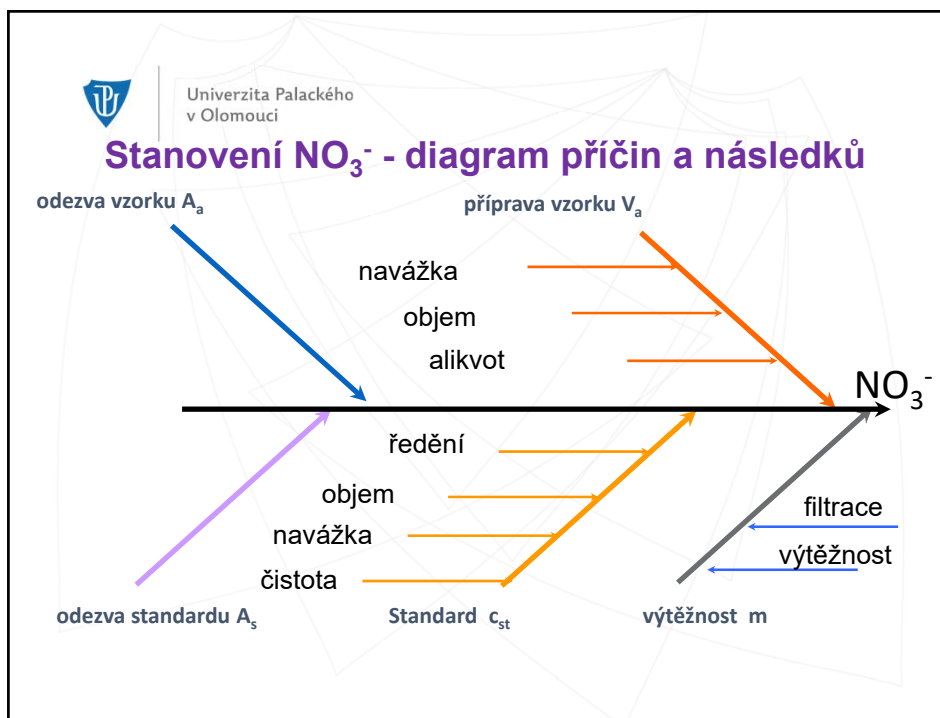
### 4. Výpočet kombinované $u_c(y)$ a rozšířené $U$ nejistoty.




 Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Identifikace zdrojů nejistot

- Nejobtížnější část výpočtu nejistot!
- 2 přístupy:
  - „zdola nahoru“ (složka po složce) – individuální složky po jednotlivých krocích laboratorního postupu (SOP) – podle GUM,
  - „shora dolů“ – určování nejistoty podle vnitřních údajů laboratoře z validace metody o preciznosti a pravdivosti, či údajů z řízení kvality.
- Diagram příčin a následků: chemický/analytický proces se rozdělí do „bloků“ a ty se vyhodnocují.
- **Př.:** stanovení  $\text{NO}_3^-$  pomocí HPLC:

$$c_a = c_{st} \cdot \frac{A_a \cdot V_a}{A_{st} \cdot m}$$




Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Nejistota vážení

### – 2 hlavní složky:

- nejistota spojená s opakovaným vážením (vyhodnocení A),
- nejistota kalibrace vah (vyhodnocení B) – údaj výrobce vah.

### – Př. vážení $\pm 20$ g:

- 15× zvážíme 20 g závaží a vypočteme směrodatnou odchylku  $\Rightarrow u(m_1) = 0,06$  mg,
- údaj výrobce o nejistotě kalibrace vah  $\pm 0,15$  mg



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Nejistota volumetrických operací

### – 3 složky nejistoty:

- tolerance objemu – údaj výrobce (vyhodnocení B),
- nejistota spojená s opakovaným odměřováním, (vyhodnocení A),
- nejistota spojená s tepelnou roztažností kapaliny (vyhodnocení B).

### – Př.: 100 ml odměrná baňka

- údaj výrobce  $\pm 0,1$  ml při 20 °C
- 20 opakování, vypočtena směrodatná odchylka  $\Rightarrow u(V_2) = 0,02$  ml,
- teplotní rozdíl  $\pm 4$  °C; (koeficient tep. roztažnosti vody =  $2,1 \cdot 10^{-4}$  °C<sup>-1</sup>)





Univerzita Palackého  
v Olomouci

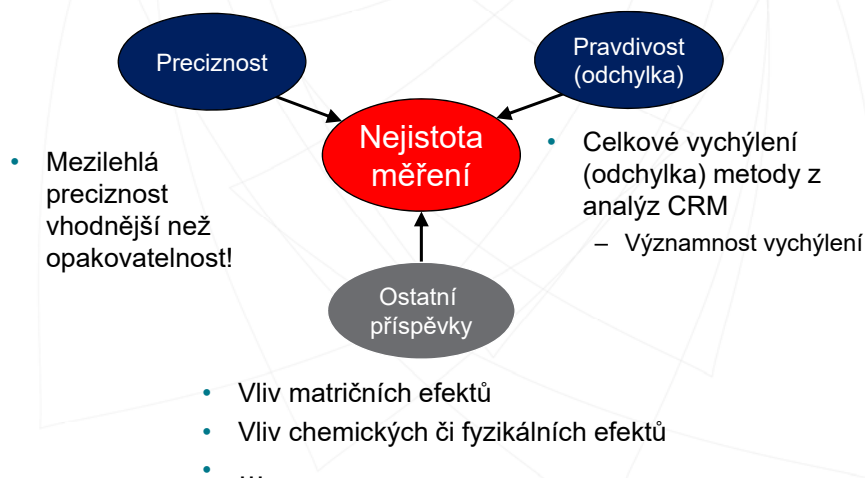
## Identifikace zdrojů nejistoty přístup „shora dolů“

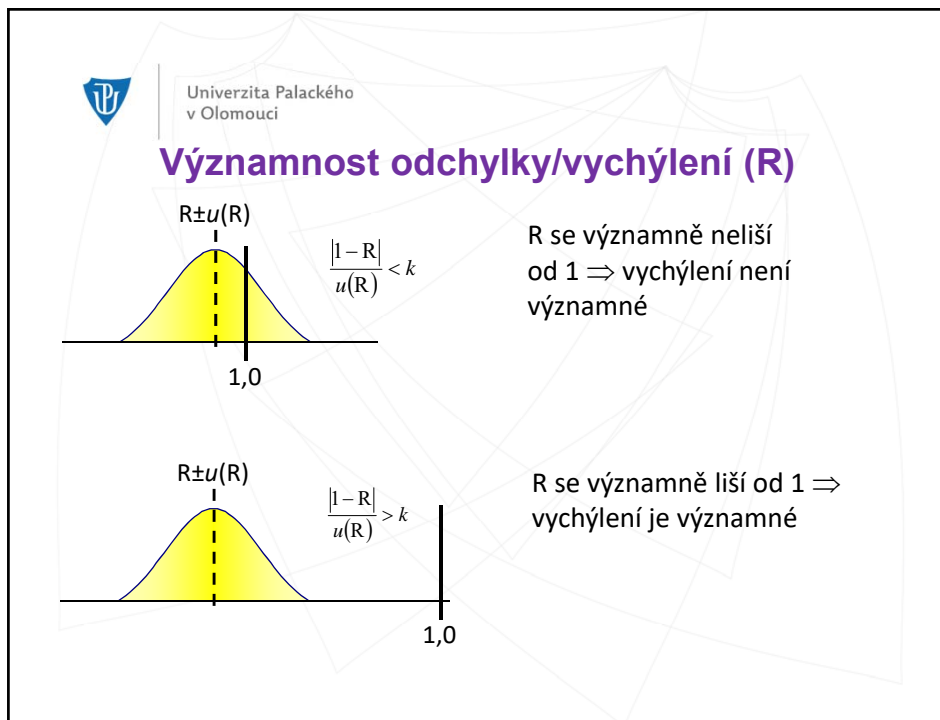
- Vyžaduje praktické znalosti z práce v analytické laboratoři a lze rozdělit na:
  - využití dat z validace metody,
  - využití dat z řízení kvality (zejména regulačních diagramů),
  - využití dat z mezilaboratorního porovnání zkoušek.
- Validační data jako základ pro výpočet nejistoty měření:
  - „nejlepší“ dostupný odhad preciznosti,
  - „nejlepší“ dostupný odhad pravdivosti,
  - příspěvek dalších významných a nezahrnutých faktorů.
- Jednotlivé složky se kombinují podle doporučení v ISO GUM.



Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Nejistota měření z validačních dat





Univerzita Palackého  
v Olomouci

### Nejistota měření z validačních dat

– Ve zjednodušeném případě, kdy kombinujeme preciznost a pravdivost a ostatní příspěvky jsou zanedbatelné:

**kombinovaná nejistota  $u_c$  = mezilehlá preciznost  $s_{RW}$  + nejistota vychýlení  $u_b$**

$$u_c = \sqrt{s_{RW}^2 + u_b^2}$$

$$u_b = \sqrt{\Delta^2 + u_{ref}^2 + \frac{s^2}{n}}, \text{ kde}$$

$\Delta$  ... rozdíl průměru z opakovaných měření CRM a certifikované hodnoty  
 $u_{ref}$  ... standardní nejistota certifikované hodnoty CRM  
 $s$  ... směrodatná odchylka z n opakovaných měření CRM



Univerzita Palackého  
v Olomouci

### Př.: nejistota měření z validačních dat

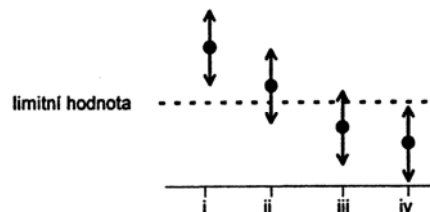
- V průběhu validace postupu měření na stanovení PCB v sedimentech pomocí GC/MS byl opakovaně analyzován kontrolní vzorek na koncentrační úrovni  $150 \mu\text{g kg}^{-1}$  a poskytl  $s_{\text{RW}} = 9 \%$ . Měření kontrolního vzorku zahrnovalo všechny kroky postupu s výjimkou sušení vzorků sedimentu. Dále byl analyzován CRM s certifikovanou hodnotou  $152 \pm 14 \mu\text{g kg}^{-1}$  (rozšířená nejistota,  $k = 2$ ). Bylo provedeno 22 analýz tohoto CRM s průměrnou hodnotou  $144 \mu\text{g kg}^{-1}$  a směrodatnou odchylkou  $s = 8 \%$ . Vypočtete rozšířenou nejistotu výsledků tohoto měřicího postupu.




Univerzita Palackého  
v Olomouci

### Nejistota měření a posuzování shody

- o Výsledek měření spolu s nejistotou měření může být srovnáván se stanovenými limitními hodnotami.



- výsledek i nejistota přesahují limit  $\Rightarrow$  neshoda s požadavky,
- výsledek přesahuje limit, nejistota v limitu  $\Rightarrow$  ?,
- výsledek pod limitem, nejistota přesahuje limit  $\Rightarrow$  ?,
- výsledek i nejistota pod limitem  $\Rightarrow$  shoda s požadavky.

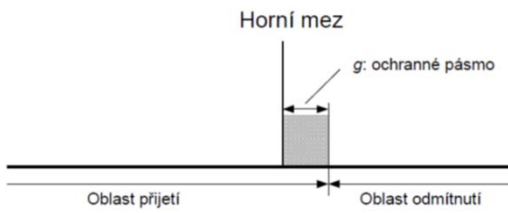

 Univerzita Palackého  
v Olomouci


## Nejistota měření a posuzování shody

- **Rozhodovací pravidlo** – předpis pro přijetí či odmítnutí produktu na základě výsledku měření, jeho nejistoty a hodnoty limitní meze. Na základě rozhodovacího pravidla se určí „oblast přijetí“ a „oblast odmítnutí“.
- **Ochranné pásmo  $g$**  se volí tak, aby vyhovovalo požadavkům rozhodovacího pravidla. Závisí na:
  - hodnotě nejistoty,
  - minimální přijatelné hladině pravděpodobnosti  $P$ , že měřená veličina leží uvnitř mezi specifikace,
  - na dostupné znalosti rozdělení pravděpodobných hodnot měřené veličiny.

$g = k \cdot u$

Pro  $P = 95 \%$  je  $k = 1,64$   
 Pro  $P = 99 \%$  je  $k = 2,33$




 Univerzita Palackého  
v Olomouci

## Př.: nejistota měření a posuzování shody

- Analytický výsledek pro 19-norandrosteron ve vzorku moče sportovce byl  $c = 3,4 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ , relativní standardní nejistota  $u_{\text{rel}} = 25 \%$  a nejvyšší dovolená mez  $2,0 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$ . Výsledek se bude považovat za překračující mez, jestliže na základě analytického výsledku a jeho nejistoty bude pravděpodobnost, že koncentrace je vyšší než mez, rovna  $99 \%$  nebo vyšší.

**Rozhodovací mez (RM) = limitní hodnota +  $k \cdot u$**   
 $u = 0,25 \cdot 2 = 0,5 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$   
 $k = 2,33$

**$RM = 2,0 + 2,33 \cdot 0,5 = 3,2 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$**

$c = 3,4 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1} > RM \Rightarrow$  sportovec dopoval