

Usunięcie błędów grubych (wartości odstających)

Przed przystąpieniem do szacowania parametrów charakterystycznych metody analitycznej należy sprawdzić uzyskane wyniki pod kątem błędów grubych. W tym celu można zastosować test Q-Dixona.

Przed przystąpieniem do obliczeń należy uszeregować wyniki danej serii pomiarowej w szeregu rosnącym. Test Q-Dixona wymaga, aby dane były posortowane rosnąco, jednakże Excel umożliwia wskazanie najniższych i najwyższych wartości w serii danych bez potrzeby ich sortowania. Zastosuj do tego celu funkcję =MIN.K i =MAX.K w następujący sposób, np. dla serii pomiarów próbki ślepej w komórkach B3:K3:

=MIN.K(B3:K3 ; 1) - najmniejsza wartość w serii – x_1

=MIN.K(B3:K3 ; 2) - druga najmniejsza wartość w serii – x_2

=MAX.K(B3:K3 ; 1) - największa wartość w serii – x_n

=MAX.K(B3:K3 ; 2) - druga największa wartość w serii – x_{n-1}

Następnie należy obliczyć parametry Q_1 i Q_n korzystając z zależności:

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad \text{wz. 1}$$

$$Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \quad \text{wz. 2}$$

$x_{1,2,n}$ – wartość wyniku pomiaru nr 1, 2, n z szeregu rosnącego

Q_1, Q_n – parametry testu

n – liczność zbioru

f – liczba stopni swobody

$$f = n$$

Uzyskane parametry Q_1 i Q_n należy porównać z wartościami krytycznymi testu Q-Dixona dla poziomu istotności $\alpha = 0,05$ (poziom ufności 95%). Przekroczenie wartości krytycznej Q_{kryt} przez którykolwiek z obliczonych parametrów Q_1 lub Q_n skutkuje odrzuceniem wyniku, na podstawie którego dany parametr został obliczony, jako obarczonego błędem grubym. Po uszeregowaniu wyników w sposób rosnący, ewentualny błąd gruby będzie wartością skrajną z takiego szeregu. Przekroczenie parametru Q_1 oznacza, że najniższa wartość jest błędem grubym, a przekroczenie parametru Q_n – że najwyższa wartość.

$f \backslash \alpha$	0,10	0,05	0,01
3	0,886	0,941	0,988
4	0,679	0,765	0,889
5	0,557	0,642	0,780
6	0,482	0,560	0,698
7	0,434	0,507	0,637
8	0,399	0,468	0,590
9	0,370	0,437	0,555
10	0,349	0,412	0,527

Tablica wartości krytycznych parametru Q testu Q-Dixona dla różnych poziomów istotności

Wyznaczenie stężenia certyfikowanego materiału odniesienia (CRM) w oparciu o krzywą kalibracyjną

Oblicz stężenie CRMu dla każdego z 10 powtórzeń w oparciu o równanie krzywej kalibracyjnej (krzywej regresji), które należy przekształcić do postaci $x = \dots$

Równanie krzywej kalibracyjnej: $y = ax + b$

- y – intensywność sygnału [cps]
- a – nachylenie krzywej
- b – wyraz wolny (punkt przecięcia z osią y)
- x – stężenie analitu

Oblicz średnią i odchylenia standardowe stężenia CRMu wykonane w każdym z trzech kolejnych tygodni oraz ze wszystkich 30 pomiarów.

1. Szacowanie niepewności pomiarów analitycznych

Opracowanie równania modelowego.

Równanie modelowe przedstawia zależność, która umożliwiłaby obliczenie wyniku analizy na podstawie mierzonych parametrów.

$$c_a = c_{wz} \frac{I_p V_p}{I_{wz}} f_{rozcz} f_{odz}$$

wz. 3

- c_a – stężenie analitu w próbce [$\mu\text{g L}^{-1}$]
- c_{wz} - stężenie analitu we wzorcu [$\mu\text{g L}^{-1}$]
- I_p – intensywność sygnału w próbce [cps]
- I_{wz} – intensywność sygnału we wzorcu [cps]
- V_p – objętość próbki [mL]
- f_{rozcz} – współczynnik rozcieńczenia próbki
- f_{odz} – współczynnik odzysku

$$c_a = \frac{(I_s - b)}{a} f_{rozcz} f_{odz}$$

wz. 4

- c_a – stężenie analitu w próbce [$\mu\text{g L}^{-1}$]
- I_s – intensywność sygnału w próbce [cps]
- a – współczynnik kierunkowy prostej regresji
- b – wyraz wolny prostej regresji
- f_{rozcz} – współczynnik rozcieńczenia próbki
- f_{odz} – współczynnik odzysku

Identyfikacja źródeł niepewności.

Zidentyfikuj podstawowe źródła niepewności oraz rozmieść je na diagramie Ishikawy.

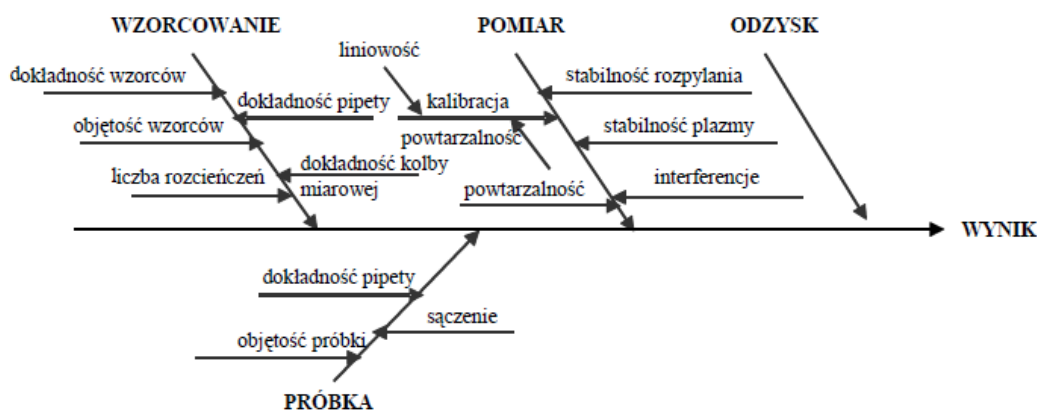
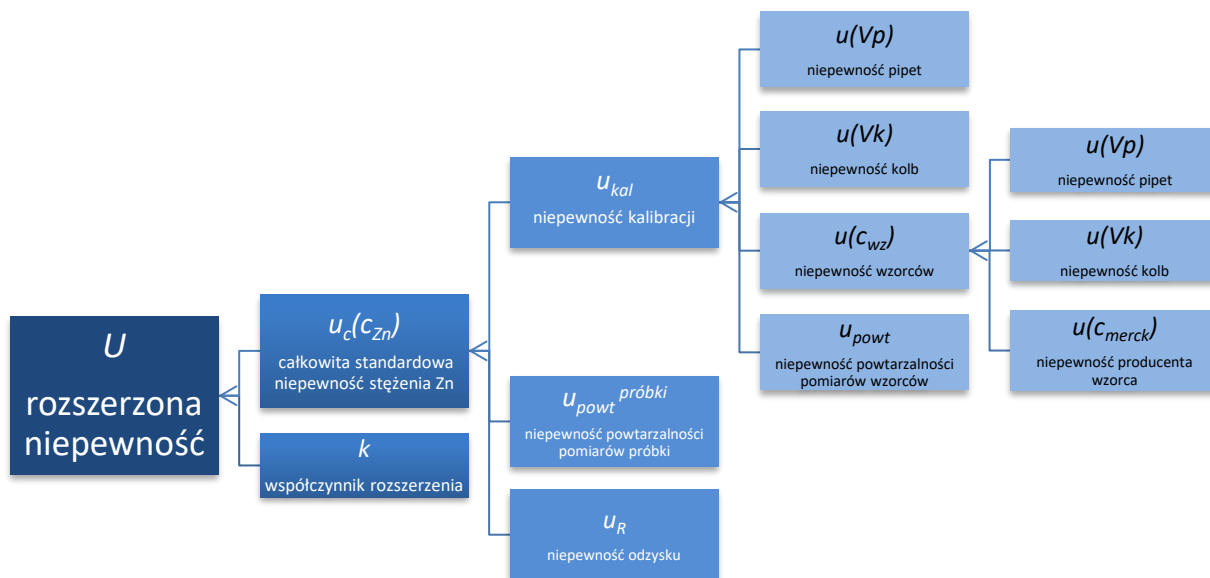


Diagram Ishikawy

a) Szacowanie niepewności metodą modelową.

- i. Obliczanie niepewności standardowych i względnych dla zidentyfikowanych czynników wpływających na pomiar.



Ogólny zarys etapów obliczania poszczególnych składowych niepewności metodą modelową

Podstawowe oznaczenia:

- U – niepewność rozszerzona
- u – niepewność standardowa
- w_u – względna niepewność standardowa

1. Standardowa i względna niepewność określenia stężenia wykorzystywanego roztworu podstawowego wapnia.

Standardową i względną niepewność określenia stężenia wykorzystywanego roztworu wzorcowego wapnia należy obliczyć na podstawie stężenia oraz niepewności określenia stężenia A_s podanych w certyfikacie przez producenta roztworu.

$$u(c_{pdst}) = \frac{U(c_{wz})}{\sqrt{3}} \quad \text{wz. 5}$$

$u(c_{pdst})$ – niepewność standardowa określenia stężenia wykorzystywanego roztworu podstawowego

$U(c_{pdst})$ - niepewność rozszerzona określenia stężenia wykorzystywanego roztworu podstawowego (z certyfikatu)

$$w_u u(c_{pdst}) = \frac{u(c_{pdst})}{c_{pdst}} \quad \text{wz. 6}$$

$w_u u(c_{pdst})$ – niepewność względna określenia stężenia wykorzystywanego roztworu podstawowego

c_{pdst} – stężenie roztworu podstawowego (z certyfikatu)

Stężenie i niepewność rozszerzona roztworu wzorcowego wapnia znajduje się na rys. **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania..**

Certificate of Analysis – Certified Reference Material

Certipur® Calcium standard solution 1000 mg/l Ca



Product no.:	1.19778.0100
Lot no.:	HC01348378
Description of CRM:	Calcium standard solution 1000 mg/l Ca
Expiry date:	2023/02/28
Storage:	+15°C to +25°C tightly closed in the original container
Composition:	Ca(NO ₃) ₂ in HNO ₃ Suprapur® 0.5 mol/l

Analyte	Certified value as mass fraction	Associated uncertainty, $U=k \cdot u$ ($k=2$) as mass fraction
Ca	984 mg/kg	± 5 mg/kg

Certyfikat roztworu wzorcowego (roztwór podstawowy)

2. Standardowa niepewność kalibracji.

Niepewność modelu kalibracyjnego:

$$u_{int} = \frac{s_{yx}}{a} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{f} + \frac{(x_{pr} - x_{sr})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - x_{sr})^2}} \quad \text{wz. 7}$$

u_{int} – niepewność modelu kalibracyjnego
 s_{yx} – odchylenie resztowe krzywej kal.
 a – współczynnik kierunkowy
 n – liczba pomiarów dla próbki
 f – liczba wzorców kalibracyjnych (punktów kalibracji)
 x_{pr} – wynik pomiaru dla próbki (CRM)
 x_{sr} – średnia stężenie wzorców kal.
 x_i – stężenie danego wzorca kal.

Niepewność przygotowania roztworu roboczego:

$$u(V_p)_{sys,rand} = \frac{U(V_p)_{sys,rand}}{\sqrt{6}} \quad \text{wz. 8}$$

$u(V_p)$ – niepewność standardowa pipety
 $U(V_p)_{sys}$ – niepewność rozszerzona pipety, związana z błędem systematycznym (z danych producenta)
 $U(V_p)_{rand}$ – niepewność rozszerzona pipety, związana z błędem przypadkowym (z danych producenta)
 ${}^w u(V_p)$ – niepewność względna pipety

$$u(V_k) = \frac{U(V_k)}{\sqrt{6}} \quad \text{wz. 9}$$

$${}^w u(V_k) = \frac{u(V_k)}{V_k} \quad \text{wz. 10}$$

$u(V_k)$ – niepewność standardowa użytej kolby
 $U(V_k)$ – niepewność rozszerzona użytej kolby
 ${}^w u(V_k)$ – niepewność względna użytej kolby
 V_k – pojemność użytej kolby

$$\frac{u(f_{rozc}^{wz})}{f_{rozc}^{wz}} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \left(\frac{u(V_p)}{V_p}\right)^2 + \sum_{i=1}^m \left(\frac{u(V_k)}{V_k}\right)^2} \quad \text{wz. 11}$$

$$\frac{u(C_{wz}^1)}{C_{wz}^1} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{wz})}{C_{wz}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{rozc}^{wz})}{f_{rozc}^{wz}}\right)^2} \quad \text{wz. 12}$$

$u(f_{rozc}^{wz})/f_{rozc}^{wz}$ - względna niepewność rozcieńczenia wzorca

$u(V_p)$ – niepewność standardowa pipety

$u(V_k)$ – niepewność standardowa użytej kolby

Dla każdego z wzorców kalibracyjnych należy obliczyć składową niepewności związaną z użytymi pipetami i kolbami oraz składową związaną z powtarzalnością pomiarów. Wartości te można obliczyć na podstawie zależności:

$$u(V_p)_{sys,rand} = \frac{U(V_p)_{sys,rand}}{\sqrt{6}} \quad \text{wz. 13}$$

$${}^w u(V_p) = \frac{\sqrt{(u(V_p)_{sys})^2 + (u(V_p)_{rand})^2}}{V_p} \quad \text{wz. 14}$$

$u(V_p)$ – niepewność standardowa pipety

$U(V_p)_{sys}$ – niepewność rozszerzona pipety, związana z błędem systematycznym (z danych producenta)

$U(V_p)_{rand}$ – niepewność rozszerzona pipety, związana z błędem przypadkowym (z danych producenta)

${}^w u(V_p)$ – niepewność względna pipety

V_p – objętość pobrana za pomocą pipety

Dane dot. niepewności pipet automatycznych związane z błędem systematycznym i przypadkowym przedstawione są na rys. **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania..** Dla użytego modelu pipety należy wybrać niepewność w oparciu o pobraną objętość roztworu *Testing volume*. Gdy pobrana objętość mieści się pomiędzy wartościami podanymi w tabeli, należy wybrać większą wartość niepewności, aby uniknąć niedoszacowania niepewności. Dane dot. niepewności kolby miarowej znajdują się w certyfikacie na rys. **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania..**

8.2 Single-channel pipettes with variable volume setting

Model	Test tip epT.I.P.S.	Testing volume	Error of measurement			
			systematic		random	
			± %	± µL	± %	± µL
0.1 µL – 2.5 µL dark gray	0.1 µL – 10 µL dark gray 34 mm	0.1 µL	48	0.048	12	0.012
		0.25 µL	12	0.03	6.0	0.015
		1.25 µL	2.5	0.031	1.5	0.019
		2.5 µL	1.4	0.035	0.7	0.018
0.5 µL – 10 µL medium gray	0.1 µL – 20 µL medium gray 40 mm	0.5 µL	8.0	0.04	5.0	0.025
		1 µL	2.5	0.025	1.8	0.018
		5 µL	1.5	0.075	0.8	0.04
		10 µL	1.0	0.1	0.4	0.04
2 µL – 20 µL light gray	0.5 µL – 20 µL L light gray 46 mm	2 µL	5.0	0.1	1.5	0.03
		10 µL	1.2	0.12	0.6	0.06
		20 µL	1.0	0.2	0.3	0.06
2 µL – 20 µL yellow	2 µL – 200 µL yellow 53 mm	2 µL	5.0	0.1	1.5	0.03
		10 µL	1.2	0.12	0.6	0.06
		20 µL	1.0	0.2	0.3	0.06
10 µL – 100 µL yellow	2 µL – 200 µL yellow 53 mm	10 µL	3.0	0.3	1.0	0.1
		50 µL	1.0	0.5	0.3	0.15
		100 µL	0.8	0.8	0.2	0.2
20 µL – 200 µL yellow	2 µL – 200 µL yellow 53 mm	20 µL	2.5	0.5	0.7	0.14
		100 µL	1.0	1.0	0.3	0.3
		200 µL	0.6	1.2	0.2	0.4
30 µL – 300 µL orange	20 µL – 300 µL orange 55 mm	30 µL	2.5	0.75	0.7	0.21
		150 µL	1.0	1.5	0.3	0.45
		300 µL	0.6	1.8	0.2	0.6
100 µL – 1000 µL blue	50 µL – 1000 µL blue 71 mm	100 µL	3.0	3.0	0.6	0.6
		500 µL	1.0	5.0	0.2	1.0
		1000 µL	0.6	6.0	0.2	2.0
0.25 mL – 2.5 mL red	0.25 mL – 2.5 mL red 115 mm	0.25 mL	4.8	12	1.2	3
		1.25 mL	0.8	10	0.2	2.5
		2.5 mL	0.6	15	0.2	5
0.5 mL – 5 mL violet	0.1 mL – 5 mL violet 120 mm	0.5 mL	2.4	12	0.6	3
		2.5 mL	1.2	30	0.25	6.25
		5.0 mL	0.6	30	0.15	7.5
1 mL – 10 mL turquoise	1 mL – 10 mL turquoise 165 mm	1.0 mL	3.0	30	0.6	6
		5.0 mL	0.8	40	0.2	10
		10.0 mL	0.6	60	0.15	15

Dane producenta pipet automatycznych dotyczące niepewności.

$$u(Vk) = \frac{U(Vk)}{\sqrt{6}} \quad \text{wz. 15}$$


$$w_{u(Vk)} = \frac{u(Vk)}{Vk} \quad \text{wz. 16}$$

$u(V_k)$ – niepewność standardowa użytej kolby
 $U(V_k)$ – niepewność rozszerzona użytej kolby
 ${}^w u(V_k)$ – niepewność względna użytej kolby
 V_k – pojemność użytej kolby

$$u_{powt} = \frac{RSD}{\sqrt{n}}$$

wz. 17

u_{powt} – standardowa niepewność powtarzalności pomiaru
 RSD – względne odchylenie standardowe dla pomiarów danego wzorca
 n – liczba pomiarów danego wzorca (liczba powtórzeń)

www.glasscolabs.com		 ISO 9001:2015 BATCH TEST CERTIFICATE Batch tested in ISO 17025:2005 certified laboratory.
VOLUMETRIC FLASK CLASS A		
CATALOGUE NO	130.202.03	
NOMINAL VOLUME	25.00 ml	
TOLERANCE	±0.040 ml	
COMPLIANCE	ISO 1042:1998	
BATCH NO	11.17	
MEAN VOLUME		
CONTAINED	25.006 ml	
STANDARD DEVIATION	0.008 ml	
TESTING DEVICE NAME	SARTORIUS	
BALANCE	ABAL-04,420g/0.001g	
WEIGHTS	25g	
THERMOMETER	DM-30;-50 to300 DEG C/0.1DEG C	
OPERATOR	MUKESH	
DATE OF ISSUE	03.11.17	

Dane producenta (certyfikat) kolby miarowej 25 mL.

W celu obliczenia standardowej niepewności kalibracji należy skorzystać z prawa propagacji niepewności pomiarów:

$$u_{kal} = \sqrt{({}^w u(c_{wz}))^2 + u_{int}^2 + \sum_{i=1}^m ({}^w u(Vp))^2 + \sum_{i=1}^m ({}^w u(Vk))^2 + \sum_{i=1}^m (u_{powt}^{WZ})^2} \quad \text{wz. 38}$$

u_{kal} - standardowa niepewność kalibracji
 ${}^w u(c_{wz})$ – niepewność względna określenia stężenia wykorzystywanego roztworu wzorcowego
 ${}^w u(Vp)$ – niepewność względna użytej pipety
 ${}^w u(Vk)$ – niepewność względna użytej kolby
 u_{powt}^{WZ} – standardowa niepewność powtarzalności pomiaru wzorca

3. Standardowa niepewność powtarzalności.

Standardową niepewność powtarzalności można, jak już wspomniano wcześniej, oszacować na podstawie względnego odchylenia standardowego wyników pomiarów.

$$u_{powt} = \frac{RSD}{\sqrt{n}}$$

wz. 19

u_{powt} – standardowa niepewność powtarzalności
 RSD – względne odchylenie standardowe
 n – liczba pomiarów (liczba powtórzeń)

4. Standardowa niepewność odzysku analitu.

Niepewność odzysku analitu można wyznaczyć na podstawie analizy CRM.

$$R = \frac{c_{obs}}{c_{cert}} \quad \text{wz. 20}$$

c_{obs} – stężenie zmierzone

c_{cert} – stężenie referencyjne (z certyfikatu)

$$u(c_{obs}) = \frac{SD}{\sqrt{n}} \quad \text{wz. 21}$$

$u(c_{obs})$ – niepewność standardowa stężenia zmierzonego

SD – odchylenie standardowe

n – ilość pomiarów (ilość powtórzeń)

$$u(c_{cert}) = \frac{U}{k} \quad \text{wz. 22}$$

$u(c_{cert})$ – niepewność standardowa CRM

U – niepewność rozszerzona CRM (z certyfikatu)

k – współczynnik rozszerzenia (z certyfikatu)

$$u(R) = R \cdot \sqrt{\left(\frac{u(c_{obs})}{c_{obs}}\right)^2 + \left(\frac{u(c_{cert})}{c_{cert}}\right)^2} \quad \text{wz. 23}$$

$u(R)$ - standardowa niepewność odzysku analitu

R – odzysk

c_{obs} – stężenie zmierzone

$u(c_{obs})$ – niepewność standardowa stężenia zmierzonego

c_{cert} – stężenie referencyjne (z certyfikatu)

$u(c_{cert})$ – niepewność standardowa wartości referencyjnej (z certyfikatu)

5. Całkowita standardowa niepewność oznaczania wapnia w próbkach wody.

Uwzględniając wszystkie obliczone względne niepewności standardowe, korzystając z prawa propagacji niepewności można obliczyć całkowitą niepewność standardową wapnia.

$${}^w u_C(c_{As}) = \sqrt{(u_{kal})^2 + (u_{powt})^2 + (u(R))^2} \quad \text{wz. 24}$$

${}^w u_C(c_{As})$ – całkowita względna standardowa niepewność stężenia wapnia w próbkach wody

$u(R)$ - standardowa niepewność odzysku analitu

u_{powt} – standardowa niepewność powtarzalności

u_{kal} - standardowa niepewność kalibracji

6. Niepewność rozszerzona

$$U = u_C(c_{As}) \cdot k \cdot c_{As} \quad \text{wz. 25}$$

U – niepewność rozszerzona stężenia wapnia w próbkach wody
 $u(c_{As})$ - całkowita standardowa niepewność stężenia wapnia w próbkach wody
k – współczynnik rozszerzenia

$$U\% = \frac{U}{c_{As}} \cdot 100\% \quad \text{wz. 26}$$

b) Szacowanie niepewności na podstawie danych z walidacji w jednym laboratorium.

W celu oszacowania niepewności wyniku pomiaru metodą szacowania niepewności na podstawie danych z walidacji należy oszacować wartości składowych niepewności związanych z efektami systematycznymi oraz efektami przypadkowymi.

i. Obliczanie składowych niepewności.

1. Składowa niepewności związana z efektami systematycznymi.

$$u(c_{cert}) = \frac{U}{2} \quad \text{wz. 27}$$

$u(c_{cert})$ – niepewność standardowa wartości referencyjnej (z certyfikatu)

U – niepewność rozszerzona wartości referencyjnej (z certyfikatu)

$${}^w u(c_{cert}) = \frac{u(c_{cert})}{c_{cert}} \cdot 100\% \quad \text{wz. 28}$$

${}^w u(c_{cert})$ – względna niepewność standardowa wartości referencyjnej (z certyfikatu)

$u(c_{cert})$ – niepewność standardowa wartości referencyjnej (z certyfikatu)

c_{cert} – stężenie As w CRM (z certyfikatu)

$$bias = c_{cert} - c_{obs} \quad \text{wz. 29}$$

bias – różnica między wartością referencyjną a wartością zmierzona

c_{cert} – stężenie As w CRM (z certyfikatu)

c_{obs} – stężenie As zmierzone w CRM

$${}^w bias = \frac{bias}{c_{cert}} \cdot 100\% \quad \text{wz. 30}$$

${}^w bias$ – względna różnica między wartością referencyjną a wartością zmierzona

bias – różnica między wartością referencyjną a wartością zmierzona

c_{cert} – stężenie As w CRM (z certyfikatu)

$${}^w u(bias) = \sqrt{{}^w u(c_{cert})^2 + ({}^w bias)^2} \quad \text{wz. 31}$$

${}^w u(bias)$ – złożona względna niepewność różnicy między wartością referencyjną a wartością zmierzona

${}^W u_{(c_{cert1,2})}$ – złożona względna niepewność standardowa wartości referencyjnej (z certyfikatu)

${}^W bias_{1,2}$ – złożona względna różnica między wartością referencyjną a wartością zmierzona

2. Składowa niepewności związana z efektami przypadkowym.

$$u(s) = CV \quad \text{wz. 32}$$

$u(s)$ – względna niepewność precyzji pomiarów

3. Całkowita niepewność stężenia As w próbce wody z jeziora.

$${}^W u_{(c_{As})} = \sqrt{{}^W u_{(bias)}^2 + u(s)^2} \quad \text{wz. 33}$$

${}^W u_{(c_{As})}$ – względna standardowa niepewność stężenia As w próbce wody z jeziora

${}^W u_{(bias)}$ – złożona względna niepewność różnicy między wartością referencyjną a wartością zmierzona

$u(s)$ – względna niepewność precyzji pomiarów

$$u_{(c_{As})} = \frac{{}^W u_{(c_{As})} \cdot c_{As}}{100} \quad \text{wz. 34}$$

$u_{(c_{As})}$ - standardowa niepewność stężenia As w próbce wody z jeziora

c_{As} – stężenie As w próbce rzeczywistej

$${}^W U = {}^W u_{(c_{As})} \cdot 2 \quad \text{wz. 35}$$

${}^W u_{(c_{As})}$ – względna standardowa niepewność stężenia As w próbce wody z jeziora

${}^W U_{(c_{As})}$ – względna rozszerzona niepewność stężenia As w próbce wody z jeziora

$$U = u_{(c_{As})} \cdot 2 \quad \text{wz. 36}$$

$u_{(c_{As})}$ – standardowa niepewność stężenia As w próbce wody z jeziora

$U_{(c_{As})}$ – rozszerzona niepewność stężenia As w próbce wody z jeziora