

MEETONZEKERHEID

1 DOEL

Paragraaf 5.4.6.2 van de ISO 17025 norm verplicht de laboratoria om de meetonzekerheid te kwantificeren. De verwoording is als volgt (EN ISO/IEC 17025:2000):

'Beproevinglaboratoria moeten procedures vaststellen en toepassen voor het bepalen van de meetonzekerheid. In bepaalde gevallen kan de aard van de beproevingsmethode een strikte, metrologisch en statistisch valide berekening van de meetonzekerheid uitsluiten. In dergelijke gevallen moet het laboratorium ten minste proberen alle componenten van de onzekerheid vast te stellen en een redelijke schatting maken, en het moet erop toezien dat de vorm waarin de resultaten worden gerapporteerd geen onjuiste indruk van de onzekerheid geeft. Een redelijke schatting moet zijn gebaseerd op kennis van de prestaties van de methode en het toepassingsgebied van de meting; er moet bijvoorbeeld gebruik worden gemaakt van eerdere ervaring en validatiegegevens.'

De verklaring betreffende de meetonzekerheid dient voldoende informatie te bevatten om vergelijking van het meetresultaat met andere resultaten, toetsingswaarden, ... mogelijk te maken.

2 PRINCIPES

De meetonzekerheid van een analyseresultaat dient alle factoren te omvatten die van invloed zijn op het resultaat, gecombineerd volgens gevestigde procedures. Eén van de fundamentele uitgangspunten die EA, Eurolab en Eurachem hierbij hanteren is dat de bepaling gebeurt op basis van bestaande kennis en experimentele gegevens.

De "Guide to the expression of Uncertainty in Measurement" of kortweg GUM (ISO GUM, 1995) is het basisdocument met betrekking tot het vaststellen van de meetonzekerheid, aangevuld door meer praktisch of sector-gerichte documenten zoals de Eurachem/CITAC gids Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (Eurachem/CITAC Guide, 2000). De GUM beschrijft een theoretisch degelijk onderbouwde evaluatie van de meetonzekerheid volgens de principes van propagatie van onzekerheid. Bedoeling hierbij is om elke individuele en significante onzekerheidsbron te identificeren en te kwantificeren en vervolgens de totale meetonzekerheid te berekenen door combinatie/sommatie van de individuele onzekerheden. Dit laatste vergt het voorafgaandelijk opstellen van een model voor het analyseproces. Deze werkwijze wordt ook wel de 'bottom-up' benadering genoemd. De individuele onzekerheden worden gekarakteriseerd aan de hand van herhalingsmetingen (type A evaluatie) of geschat op basis van beschikbare informatie (type B evaluatie).

Voornamelijk om redenen van complexiteit, en vaak onmogelijkheid, om alle potentiële onzekerheidsbronnen te identificeren, te isoleren en correct in rekening te brengen, bevelen wij voor het merendeel van de milieu-analyses een 'top-down' benadering aan. Deze werkwijze maakt gebruik van de vastgestelde prestatiekenmerken en kwaliteitscontrolegegevens om een redelijke schatting te maken van de totale meetonzekerheid. In zulke gegevens zitten meerdere, zometer alle, onzekerheden en hun interactie immers reeds vervat, wat de bepaling van de meetonzekerheid aanzienlijk vereenvoudigt. Een belangrijke voorzorg bij deze benadering blijft dat men steeds moet nagaan of het volledige analysegebeuren en de variabiliteit van de geanalyseerde monsters adequaat gedekt zijn.

De belangrijkste experimentele gegevens die bij dergelijke schatting van de meetonzekerheid kunnen gebruikt worden zijn:

- de bestaande methodevalidatiegegevens, voornamelijk wat de prestatiekenmerken juistheid en intra-reproduceerbaarheid van de analysemethode betreft;
- de geaccumuleerde gegevens uit de eerstelijns-kwaliteitscontrole (periodieke analyse van controlemonster, referentiemateriaal, ...);
- de resultaten van deelname aan interlaboratoriumtesten ('proficiency testing' schema's, ...), vooral deze waarbij een herleidbare referentiewaarde met een geringe onzekerheid gehanteerd wordt.

Tot de sleutelparameters voor de 'top-down' benadering behoort alleszins de 'overall, long term precision', met andere woorden de intra-reproduceerbaarheid van de methode met inbegrip van de variabiliteit van eventuele matrixeffecten. In geval de methode gekenmerkt blijkt te zijn door een bias, waarvoor niet gecorrigeerd wordt, dient deze aan de geschatte meetonzekerheid toegevoegd te worden.

In het geval een (referentie)methode wordt opgelegd voor het meten van een welbepaalde grootte, kan bias eveneens worden geïnterpreteerd als zijnde de mate van overeenstemming tussen de meetwaarde van het laboratorium en de als werkelijk aangenomen waarde van de te bepalen grootte met dezelfde methode (gewoonlijk volgend uit een interlaboratoriumvergelijking). In dit geval spreekt men van de bias ten opzichte van een methodegemiddelde. De keuze van de te rapporteren bias dient uit de context van de analyse-aanvraag duidelijk te zijn, en zonodig afgesproken te worden met de klant.

Daarnaast kan het noodzakelijk zijn om nog andere effecten in rekening te brengen, bijvoorbeeld onzekerheden met betrekking tot de kalibratie (indien een unieke standaard gehanteerd wordt in de methode), onzekerheden met betrekking tot de deelbemonstering voor zover niet vervat in de intra-reproduceerbaarheid, onzekerheden met betrekking tot de variabiliteit van de bias of de bij de bepaling van de bias gehanteerde referentiematerialen,

Deze procedure beperkt zich verder tot de uitwerking van de 'top-down' benadering.

3 BEREKENING VAN DE MEETONZEKERHEID VOLGENS DE 'TOP-DOWN' BENADERING

Algemeen kan gesteld worden dat de meetonzekerheid U op een analyseresultaat een toevallig en een systematisch gedeelte omvat. Een toevallige afwijking is een afwijking die ad random, met andere woorden toevallig, tot stand komt. Een systematische afwijking is een afwijking die geïntroduceerd wordt als gevolg van een steeds terugkerend fenomeen (bijvoorbeeld een extractie met onvoldoende rendement), waardoor steeds een te lage (of te hoge) meetwaarde bekomen wordt.

Als kwantitatieve maat voor de toevallige afwijkingen (of tenminste een groot gedeelte ervan) kan de intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking s_R , of de variatiecoëfficiënt CV_R , genomen worden. Voor de definitie wordt verwezen naar CMA/6/A punt 2.4. Om een idee te hebben over de aard en de grootte van de systematische fout wordt de bias b bepaald. Voor de definitie wordt verwezen naar CMA/6/A punt 2.1.

Op basis van deze twee onzekerheidstermen bekomt men volgende formule, in de meest algemene vorm, voor de berekening van de meetonzekerheid. Voor de meeste milieu- en aanverwante analyses geeft de formule een in praktijk haalbare en realistische benadering van de meetonzekerheid voor meetwaarden in het kritisch gedeelte (nabij toetsingswaarde) van het werkgebied:

$$U = |b| + 2CV_{tot}$$

$$CV_{tot} = \sqrt{(CV_R)^2 + \sum (CV_{sup,i})^2}$$

met:

- U gecombineerde meetonzekerheid op het analyseresultaat (op ca. 95% betrouwbaarheidsniveau, via dekkingsfactor $k=2$), in %

b	bias, in %
CV_{tot}	totale variatiecoëfficiënt, in %
CV_{R}	intra-reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt, in %
$CV_{\text{sup},i}$	variatiecoëfficiënt van supplementaire onzekerheidsfactoren, in %

Op voorwaarde dat de procentuele bias en de variatiecoëfficiënt onafhankelijk zijn van de waarde van de meetgrootte in het gedeelte van het werkgebied, waaruit de basisgegevens afkomstig zijn en waarin de meetwaarde gelegen is, kan bovenstaande formule toegepast worden om de meetonzekerheid voor dat gedeelte van het werkgebied te karakteriseren. Indien dit niet het geval is, dient de berekening bij een welbepaald concentratieniveau uitgevoerd te worden, en dient dit mee vermeld te worden.

Het is een algemene formule, waarin alle relevante onzekerheidsbronnen en alle mogelijke variatie in rekening worden gebracht. De onderliggende experimenten moeten dus:

- een zo groot mogelijk deel van de analyseketen (monsterbewaring tot berekening analyseresultaat) onderzoeken;
- een zo groot mogelijk aantal verschillende analysecondities (factor tijd, ...) onderzoeken;
- een zo groot mogelijk aantal monsters binnen dezelfde matrix onderzoeken.

Omwillen van de eenvoud wordt de bias in bovenstaande formule voor de meetonzekerheid altijd meegenomen. In praktijk kunnen volgende gevallen onderscheiden worden:

- de analysemethode omvat reeds een correctie voor een significante bias (cfr. de door Eurachem aanbevolen werkwijze): de resulterende b is normaal klein ten opzichte van s_{R} , en de bijkomende onzekerheid als gevolg van de correctiefactor zit mee vervat in s_{R} . Het supplementair in rekening brengen van de onzekerheid op de correctiefactor is dus onnodig en indien de resulterende bias niet significant is leidt het meenemen ervan tot een verwaarloosbare overschatting van de meetonzekerheid;
- er is een significante bias, en de analysemethode omvat hiervoor geen correctie: door het opnemen van de absolute waarde van de bias in de totale meetonzekerheid wordt een onjuist beeld van de meetwaarde voorkomen. In geval van een grote bias is het onzekerheidsinterval echter verre van symmetrisch rond de meetwaarde en wordt aanbevolen om naast de totale meetonzekerheid eveneens de biascomponent afzonderlijk te vermelden bij rapportering of om de meetonzekerheid als een asymmetrisch interval te rapporteren;
- de bias is niet significant, de bijdrage van de bias is verwaarloosbaar ten opzichte van andere onzekerheidscomponenten en wordt bij toepassing van de algemene formule een verwaarloosbare overschatting gemaakt.

4 PRAKTISCHE WERKWIJZE

Voor de algemene principes inzake bepaling van respectievelijk b en CV_{R} wordt verwezen naar CMA/6/A meer bepaald punten 4.1 en 4.2. Hieronder worden achtereenvolgens een aanbevolen werkwijze en alternatieve werkwijzen samengevat.

De meetonzekerheid dient bepaald te worden voor alle matrices in het toepassingsgebied van de analysemethode en dient opgevolgd te worden in de tijd (met behulp van gegevens van periodieke duplo-analyses, periodieke analyse van referentiemateriaal, regelmatige deelname aan interlaboratoriumtesten, ...).

4.1 Aanbevolen werkwijze

De aanbevolen werkwijze is gebaseerd op de combinatie van de spreiding uit duplo-analysen en de gemiddelde afwijking bij analyse van gecertificeerd referentiemateriaal (CRM) en/of deelname aan interlaboratoriumtesten. Deze werkwijze heeft de voorkeur omdat duplo-analysen een zeer volledige schatting van de intra-reproduceerbaarheid (CV_{R}) leveren en de gegevens van gecertificeerde referentiematerialen en interlaboratoriumtesten (bij voorkeur deze waarbij een herleidbare referentiewaarde met geringe onzekerheid gehanteerd wordt) de best beschikbare schatting zijn van de bias (b).

4.1.1 Intra-reproduceerbaarheid (CV_R)

Analyseer tenminste 5 verschillende monsters in duplo cfr. CMA/6/A punt 4.2.2, onder intra-reproduceerbaarheidscondities. Indien het niet mogelijk is om de tweede analyse op een andere dag uit te voeren (bijvoorbeeld wegens geringe stabiliteit monster) dienen de analyses maximaal gespreid te worden binnen de vooropgestelde houdbaarheidstermijn.

Bereken de intra-reproduceerbaarheid met behulp van de in hoofdstuk CMA/6/A punt 4.2.2 vermelde formules.

4.1.2 Bias (b)

Verzamel, per matrixtype, de beschikbare analyseresultaten van gecertificeerd referentiemateriaal (CRM) en interlaboratoriumtesten met herleidbare referentiewaarde.

Bereken, per materiaal, de bias b met behulp van de formules uit CMA/6/A punt 4.1.1.

Indien meerdere waarden beschikbaar zijn, kan een gecombineerde bias worden bekomen door uit te middelen over de verschillende materialen. Hierbij dient de zin van de afwijking (+ of -) mee in rekening te worden gebracht en dient desgevallend onderscheid gemaakt te worden tussen de situaties proportionele of constante absolute bias:

$b_{\text{gecombineerd}} = \frac{\sum_{i=1}^n b_i}{n}$	$b_i =$	(gemiddelde) bias voor materiaal i
	$n =$	aantal verschillende materialen

Voor de bepaling van de bias ten opzichte van een methodegemiddelde kan een gecertificeerd referentiemateriaal of een rondzendmonster met een consensuswaarde (bijvoorbeeld gemiddelde waarde uit ringtest) worden gebruikt, mits voor de berekening van de gecertificeerde waarde of consensuswaarde enkel meetresultaten bekomen met dezelfde methode werden verwerkt. Deze consensus waarde kan verschillen van de werkelijke waarde. De keuze van de te rapporteren bias dient uit de context van de analyse-aanvraag duidelijk te zijn, en zondig afgesproken te worden met de klant.

4.2 Alternatieve werkwijze

4.2.1 Intra-reproduceerbaarheid (CV_R)

Behalve uit duplo-analysen kan de intra-reproduceerbaarheid ook afgeleid worden uit meervoudige analyse van hetzelfde monster (in kader van methodevalidatie en/of eerstelijns kwaliteitscontrole). In dergelijk geval dient kritisch geëvalueerd te worden in hoeverre het gebruikte monster (typisch een referentiemateriaal) alle bronnen van variantie in routine omstandigheden, inclusief deelbemonstering en monstervoorbehandeling, omvat. Desgevallend dienen ontbrekende onzekerheidsbronnen supplementair in rekening gebracht te worden via een term $CV_{\text{sup},i}$ in de meetonzekerheid.

4.2.2 Bias (b)

Indien geen/onvoldoende CRM's en interlaboratoriumtesten met herleidbare referentiewaarde voorhanden zijn voor het bepalen van de bias van de analysemethode, dan kan beroep gedaan worden op geaddeerde praktijkmonsters waarvan de werkelijke waarde gebaseerd is op de gravimetrisch/volumetrisch toegevoegde hoeveelheid. Deze kunnen zowel zelf aangemaakt zijn of deel uitmaken van een 'proficiency testing'. Daarnaast kunnen ook rondzendmonsters met een consensuswaarde (bijv. gemiddelde waarde uit 'proficiency testing' schema's) waarbij verschillende methoden werden toegepast, worden gebruikt. Om enigszins representatief te zijn dienen deze samen tenminste 5 materialen van verschillende aard/herkomst te betreffen.

Dergelijke terugvindingsexperimenten worden bij voorkeur uitgevoerd op verschillende reële, representatieve en over het werkgebied gespreide monsters, om effecten van matrix, interferenties en dergelijke zoveel mogelijk mee te evalueren. Niettemin blijft deze methode gekenmerkt door een

aantal nadelen (cfr. CMA/6/A). Het geaddeerde deel van de component wordt niet altijd op dezelfde wijze in het monster opgenomen als het oorspronkelijk aanwezige deel, bepaalde systematische afwijkingen (bijv. spectrale storingen) kunnen niet worden vastgesteld, de methode is niet geschikt in geval van constante absolute bias,

Voor richtlijnen met betrekking tot de additie wordt verwezen naar bijlage 2 van CMA/6/A. Bereken voor ieder monsterpaar de terugvinding, $T_{\Delta c,i}$ (cfr. formule in CMA/6/A punt 4.1.2). Uit de bekomen terugvindingen wordt een gemiddelde terugvinding, \bar{T} , berekend. De bias, die positief of negatief kan zijn, wordt vervolgens gevonden uit:

$$b = \bar{T} - 100(\%)$$

4.3 Opmerkingen

Uitbijters onder de analyseresultaten mogen niet verwijderd worden, tenzij te wijten aan een technische storing tijdens de meting. De metingen van het onderzoek moeten gebeuren strikt volgens de procedures van de onderzochte analysemethode.

5 REFERENTIES

- AP 04 SG (1998), 'Accreditatieprogramma bouwstoffenbesluit, onderdeel: samenstelling grond', versie 4, juni 1998
- Eurachem/CITAC Guide (2000); Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (QUAM); second edition; <http://www.Eurachem.bam.de/>
- ISO GUM (1995); Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM); first edition; NBN-X-40-001
- Ontwerp NEN 7777 (2001), 'Milieu - Prestatiekenmerken van meetmethoden', november 2001