

Meetonzekerheid

INHOUD

1	DOEL	3
2	PRINCIPES	3
3	BEREKENING VAN DE MEETONZEKERHEID VOLGENS DE 'TOP-DOWN' BENADERING	4
3.1	<i>Methode met lineaire sommatie</i>	5
3.1.1	Concept en formules	5
3.1.2	Praktische werkwijze	7
3.2	<i>Methode met kwadratische sommatie ('Nordtest-methode')</i>	10
4	REFERENTIES	12

1 DOEL

De meetonzekerheid wordt door ISO-GUM gedefinieerd als “een in verband met het resultaat staande parameter die de spreiding van waarden, die redelijkerwijs aan de meetgrootte kunnen worden toegekend, karakteriseert”. Deze parameter kan voor de klant of bevoegde overheid belangrijk zijn om een correcte conformiteitsbeoordeling te doen, en is voor laboratoria een relevante indicator van de kwaliteit van de eigen metingen.

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 17025:2005):

”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.”

Deze procedure bevat richtlijnen om de meetonzekerheid binnen een laboratorium (intra-laboratorium) bij kwantitatieve (fysico-)chemische analyses van water, bodem, afval, ... te berekenen. Hierbij dient benadrukt te worden dat een zo goed mogelijke schatting van de meetonzekerheid steeds “expert judgement” vergt, waarbij de meest geschikte formules dienen gekozen te worden in functie van de beschikbare en/of met redelijke inspanningen te bekomen gegevens.

2 PRINCIPES

De meetonzekerheid van een analyseresultaat dient alle factoren te omvatten die van invloed zijn op het resultaat, gecombineerd volgens gevestigde procedures. Dergelijke factoren zijn:

- de monsterbewaring in het laboratorium;
- de initiële monstervoorbehandeling (bijv. homogenisatie, droging, deelmonsterneming, ...);
- de monstervorbereiding (bijv. extractie, ontsluiting, zuiveringen, ...);
- de eigenlijke meting van het preparaat (bijv. kalibratie, interferenties, ...) en
- de berekening van het analyseresultaat (bijv. correcties, ...).

In het kader van deze procedure wordt er van uitgegaan dat de meetonzekerheid zich beperkt tot het eigenlijke laboratoriumgebeuren, en dus niet de monsterneming ten velde (bijv. representativiteit, ...) en het transport van het monster naar het laboratorium omvat.

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. 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 onzekerheids-bronnen te identificeren, te isoleren en correct in rekening te brengen, wordt voor het merendeel van de milieu-analyses een 'top-down' benadering aanbevolen. 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, monsters in duplo, ...);
- 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. De andere sleutelparameter is de bias; in geval hiervoor niet gecorrigeerd wordt dient de bias in de meetonzekerheid verrekend te worden, in het andere geval kan de onzekerheid van de correctiefactor bijdragen tot de meetonzekerheid van het analysesresultaat.

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 zondig afgesproken te worden met de klant.

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

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

De meetonzekerheid dient afzonderlijk bepaald te worden voor alle hoofdmatrices in het toepassingsgebied van de analysemethode en preferentieel op een concentratieniveau nabij de toetsingswaarde van de regelgeving; onrealistisch hoge concentratieniveaus dienen vermeden te worden. De meetonzekerheid dient opgevolgd te worden in de tijd (met behulp van gegevens van periodieke duplo-analyses, periodieke analyse van referentiemateriaal, regelmatige deelname aan

interlaboratoriumtesten, ...). Voor dergelijke actualisatie wordt een minimale periodiciteit van 1x per vier jaar vooropgesteld.

Bij de 'top down' benadering is de meetonzekerheid typisch een combinatie van volgende elementen :

- de bias;
- de intra-reproduceerbaarheid.

Verder is binnen een hoofdmatrix kennis van de spreiding van de bias en de intra-reproduceerbaarheid voor verschillende monstertypes wenselijk.

Al naargelang de wijze van combineren van deze elementen (lineair, kwadratisch) zijn meerdere formules mogelijk. Hieronder worden twee methoden verder uitgewerkt; uit vergelijkende berekeningen op basis van reële data (zie uitgewerkte voorbeelden in punt 5) is gebleken dat deze in de meeste gevallen nagenoeg hetzelfde eindresultaat opleveren, behalve in extreme situaties (bijv. zeer grote bias waarvoor niet gecorrigeerd wordt, datasets met uitschieters of bimodale verdeling, ...).

Andere dan de twee hieronder uitgewerkte methoden zijn eveneens aanvaardbaar, voor zover aan elk van onderstaande voorwaarden voldaan is:

- de methode is in voldoende detail vastgelegd in een internationale of nationale standaard (bijv. NEN 7779, ...);
- het betrokken laboratorium of een overkoepelende organisatie (normalisatiecommissie, ...) heeft aangetoond dat voor praktijkvoorbeelden en de in de betreffende standaard gelijkaardige meetonzekerheden worden bekomen via de alternatieve methode als via één van de in deze procedure uitgewerkte methoden.

Bij rapportering van de meetonzekerheid dient steeds de uitgebreide meetonzekerheid te worden opgegeven, met vermelding van de betrouwbaarheid (bijv. "met dekkingsfactor 2 voor de toevallige spreiding van meetwaarden, wat een betrouwbaarheidsinterval van ongeveer 95% oplevert"). Bij voorkeur wordt ook beknopt de methode toegelicht volgens dewelke de gerapporteerde meetonzekerheid is berekend.

3.1 METHODE MET LINEAIRE SOMMATIE

3.1.1 CONCEPT EN FORMULES

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 steeds weerkerende fenomenen (bijvoorbeeld een extractie met onvoldoende rendement, een afwijkende standaard), waardoor vaker een te lage (of te hoge) meetwaarde bekomen wordt.

Als kwantitatieve maat voor de toevallige afwijking (of tenminste een groot gedeelte ervan) kan de intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking s_{RW} , of de variatiecoëfficiënt CV_{RW} , genomen worden. Voor de definitie wordt verwezen naar WAC/VI/A/001 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 WAC/VI/A/001 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

analysen geeft de formule een in praktijk haalbare en realistische benadering van de meetonzekerheid voor meetwaarden in het kritisch gedeelte (nabij toetsingswaarde) van het werkgebied:

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

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

met:

U	gecombineerde meetonzekerheid op het analyseresultaat (op ca. 95% betrouwbaarheidsniveau, via dekkingsfactor $k=2$), in %
b	bias, in %
u_{tot}	standaardonzekerheid, in %
CV_{Rw}	intra-reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt, in %
$u_{sup,i}$	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.¹

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.

Omwille van de uniformiteit 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):
Indien in de berekeningswijze van de methode een correctiefactor is opgenomen voor een significante bias, wordt de resterende $|b|$ normaal klein ten opzichte van CV_{Rw} , en 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 bias component afzonderlijk te vermelden bij rapportering of om de meetonzekerheid als een asymmetrisch interval te rapporteren;

¹ In sommige gevallen, en meer in het algemeen over het volledige werkgebied van de methode, kan de meetonzekerheid zowel een constante als een proportionele bijdrage in functie van het concentratieniveau omvatten. Voor een aanpak van de berekening van de meetonzekerheid in deze gevallen wordt verwezen naar Eurachem/CITAC Guide, Annex E, e.4 : "uncertainty dependent on analyte level"

- De bias is niet significant:
De bijdrage van de bias is verwaarloosbaar ten opzichte van andere onzekerheidscomponenten, en bijgevolg wordt bij toepassing van de algemene formule een verwaarloosbare overschatting gemaakt.

In geval ringtestgegevens en/of periodiek uitgevoerde additie-experimenten beschikbaar zijn voor onderbouwing van de bias, blijkt in praktijk de spreiding op de bias gegevens vaak niet verwaarloosbaar t.o.v. de intra-reproduceerbaarheid zoals bepaald via duplo bepalingen of via een controlemonster. Oorzaken hiervan zijn de geringe tijdsspanne tussen de beide analyses van elk duplopaar, onvoldoende representativiteit voor alle monsters/submatrices, Daarom wordt aanbevolen om de standaard-onzekerheid op de gemiddelde bias steeds mee in rekening te brengen als een supplementaire onzekerheidsfactor. Bij afwezigheid van andere significante supplementaire factoren bekomt men dan de formule:

$$U = |b| + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2}$$

met:

- U gecombineerde meetonzekerheid op het analyseresultaat (op ca. 95% betrouwbaarheidsniveau, via dekkingsfactor $k=2$), in %
- b gemiddelde bias, in % (zie 3.1.2.2)
- CV_{Rw} intra-reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt, in %
- u_{bias} standaardonzekerheid op de gemiddelde procentuele bias, in % (zie 3.1.2.2)

Een andere soms niet verwaarloosbare bijdrage tot de totale meetonzekerheid is de onzekerheid van de referentiewaarde gebruikt voor de berekening van de bias; in zulk geval wordt aanbevolen om de betreffende ringtest niet te weerhouden voor de berekening van de meetonzekerheid, of hiervoor een bijkomende u_{sup} in rekening te brengen. Voor de berekening van deze u_{sup} wordt verwezen naar de formules m.b.t. $u(Cref)$ in punt 3.2.

3.1.2 PRAKTISCHE WERKWIJZE

Voor de algemene principes inzake bepaling van respectievelijk b en CV_{Rw} wordt verwezen naar WAC/VI/A/001, meer bepaald punten 4.1 en 4.2. Aanbevolen wordt om uitbijters onder de analyseresultaten niet te verwijderen, tenzij om naspeurbare technische redenen (bijv. foutieve manipulatie, storing tijdens de meting, ...) of met grondige statistische onderbouwing. Alle metingen welke als input gebruikt worden voor de meetonzekerheid moeten strikt volgens de betreffende analyseprocedure zijn/worden bekomen; bij elke belangrijke aanpassing aan de methode dient de meetonzekerheid te worden geherevalueerd.

3.1.2.1 BEREKENING VAN CV_{Rw}

Aanbevolen wordt om CV_{Rw} te bepalen uit duplo-analysen van representatieve praktijkmonsters. Deze werkwijze heeft de voorkeur omdat via duplo-analysen ook de variabiliteit van de monsters en/of submatrices mee in rekening wordt gebracht. Bij dergelijke duplo-analysen vergen volgende kritische aspecten bijzondere aandacht:

- beide analyses van een paar (waarvan het verschil als maat fungeert voor de intra-reproduceerbaarheid) zouden in het ideale geval maximaal gespreid moeten worden binnen de vooropgestelde houdbaarheidstermijn van het monster; als minimale eis wordt vooropgesteld dat de beide analyses van eenzelfde monster niet op dezelfde dag uitgevoerd worden (tenzij in geval dit niet mogelijk is wegens de geringe stabiliteit van het monster) en dat het gehele onderzoek gespreid wordt over tenminste evenveel dagen als het aantal monsterparen;

- in de formule voor CV_{Rw} via duplo-analysen (n paren) in WAC/VI/A/001 is reeds een factor $\sqrt{2}$ in de noemer opgenomen om te compenseren voor het feit dat het gebruik van een verschilmeting aanleiding geeft tot bijkomende spreiding²:

$$CV_{Rw} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{n}} \times 100(\%)$$

deze factor mag dus niet nogmaals in rekening gebracht worden bij de berekening van de meetonzekerheid uit $|b|$ en CV_{Rw} .

Alternatief kan de intra-reproduceerbaarheid afgeleid worden uit meervoudige analyse van hetzelfde monster (in kader van methode validatie en/of eerstelijns kwaliteitscontrole). In dergelijk geval dient echter kritisch geëvalueerd te worden in hoeverre het gebruikte monster (typisch een referentie-materiaal) alle relevante bronnen van toevallige fouten in routine omstandigheden, inclusief deelbemonstering en monstervoorbehandeling, omvat. Desgevallend dienen ontbrekende onzekerheidsbronnen supplementair in rekening gebracht te worden.

De alternatieve bepaling van de intra-reproduceerbaarheid houdt bovendien geen rekening met mogelijke verschillen tussen monstertypes binnen een hoofdmatrix, zodat het dan wenselijk is diverse monsters meervoudig te analyseren of de verschillen tussen monstertypes via de spreiding op de bias in de meetonzekerheid te verrekenen.

Indien men over meerdere schattingen van CV_{Rw} beschikt wordt aanbevolen om op basis van expert judgement bij de berekening van de meetonzekerheid ofwel de hoogste waarde te gebruiken ofwel de CV_{Rw} -waarden te poolen³ volgens :

$$CV_{Rw, pool} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^k (n_j - 1) \cdot (CV_{Rw, j})^2}{\sum_{j=1}^k (n_j - 1)}}$$

3.1.2.2 BEREKENING VAN $|b|$

Voor de berekening van de bias $|b|$ wordt aanbevolen om in eerste instantie alle voor de betreffende hoofdmatrix beschikbare analyseresultaten van gecertificeerd referentiemateriaal (CRM) en interlaboratoriumtesten met herleidbare referentiewaarde te verzamelen en vervolgens, per materiaal, de bias b te berekenen met behulp van de formule uit WAC/VI/A/001 punt 4.1.1. De gecombineerde bias wordt dan bekomen door uit te middelen over de verschillende materialen; hierbij dient de zin van de afwijking (+ of -) mee in rekening te worden gebracht:

² "To obtain the estimated relative standard uncertainty for single determinations, the standard deviation of the normalised differences is taken and divided by $\sqrt{2}$ to correct from a standard deviation for pairwise differences to the standard uncertainty for the single values" (Eurachem/CITAC Guide (2000), p. 64)

³ Theoretisch is pooling enkel toegestaan indien het "homogene" waarden betreft, m.a.w. waarden waarvan redelijkerwijs verondersteld kan worden dat ze eenzelfde populatie vertegenwoordigen.

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n b_i}{n}$$

met:

- b_i (gemiddelde) bias voor materiaal i , in %
 n aantal verschillende materialen

De standaardonzekerheid op de gemiddelde bias, u_{bias} wordt als volgt berekend:

$$u_{bias} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - b)^2}{n-1}}$$

met:

- b_i (gemiddelde) bias voor materiaal i , in %
 b gemiddelde bias van n materialen
 n aantal verschillende materialen

Indien geen/onvoldoende CRM's en interlaboratoriumtesten met herleidbare referentiewaarde voorhanden zijn voor het bepalen van de bias van de analysemethode, kan beroep gedaan worden op geaddeerde praktijkmonsters waarvan de werkelijke waarde gebaseerd is op de gravimetrisch/volumetrisch toegevoegde hoeveelheid. 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 dient gestreefd te worden naar tenminste 5 materialen van verschillende aard/herkomst ter onderbouwing van de uiteindelijke gecombineerde bias. Aangeraden wordt om, voorafgaand aan de berekening van de gecombineerde bias, steeds via 'expert judgement' te evalueren of alle beschikbare bias waarden representatief zijn voor de (actuele) praktijk. Aandachtspunten bij het opnemen van ringtestresultaten zijn ondermeer :

- de wijze waarop ringtestresultaten door een laboratorium worden bekomen wijkt in de praktijk vaak af van de wijze waarop de analyseresultaten van routinemonsters worden bekomen: meerdere herhalingen, verantwoordelijke bekijkt ringtestresultaat met veel meer aandacht, ...;
- de aangeboden matrix kan zeer sterk afwijken van de aard van de matrices die het laboratorium normaal ontvangt;
- het laboratorium is in de evaluatie minstens gedeeltelijk afhankelijk van de resultaten van andere - ervaren en minder ervaren - laboratoria;
- soms is het aantal deelnemende laboratoria gering;
- de meetresultaten zijn soms niet normaal verdeeld.

Additie-experimenten 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. WAC/VI/A/001). Voor richtlijnen met betrekking tot de additie wordt verwezen naar bijlage A van WAC/VI/A/001.

M.b.t. de berekening van de bias gelden nog volgende opmerkingen:

- in principe zou onderscheid gemaakt moeten worden tussen de situaties proportionele of constante absolute bias (cfr. WAC/VI/A/001 punt 2.1); voor berekening van de meetonzekerheid nabij de toetsingswaarde uit de regelgeving dient bijgevolg opgelet met het gebruik van biasgegevens uit het concentratiegebied nabij de rapporteergrens;

- indien de klant expliciet een meetonzekerheid vraagt waarin de methodebias niet is opgenomen (d.w.z. met bepaling van de bias ten opzichte van een methodegemiddelde) kunnen gecertificeerde referentiematerialen of rondzendmonster met een consensuswaarde slechts worden gebruikt voor zover bij 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.

3.2 METHODE MET KWADRATISCHE SOMMATIE ('NORDTEST-METHODE')

Bij deze methode wordt een volledig symmetrische meetonzekerheid bekomen door de standaardonzekerheden ten gevolge van resp. bias en intra-reproduceerbaarheid kwadratisch te combineren, en te vermenigvuldigen met een dekkingsfactor om een voldoende hoog confidentieniveau te bereiken:

$$U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2}$$

met:

- U gecombineerde meetonzekerheid op het analyseresultaat (op ca. 95% betrouwbaarheidsniveau, via dekkingsfactor $k=2$), in %
- u gecombineerde standaardonzekerheid
- u_{bias} standaardonzekerheid voor bias, in %
- $u(R_w)$ standaardonzekerheid voor intra-reproduceerbaarheid, in % ($=CV_{Rw}$)

Voor de berekening van u_{bias} worden door Nordtest volgende formules vooropgesteld, al naargelang de beschikbare gegevens; voor elk van de gevallen is een minimum van 6 bias waarden als streefdoel te beschouwen. In praktijk zijn vaak gegevens van diverse herkomst (bijv. interlaboratoriumtesten en additie-experimenten) beschikbaar; in dat geval dient in functie van de representativiteit van de monsters/experimenten beslist te worden welke u_{bias} finaal weerhouden wordt, of dient veiligheidshalve geopteerd te worden voor de 'worst case' u_{bias} .

- berekening u_{bias} uit resultaten van interlaboratoriumtesten:

$$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}}$$

$$u(Cref)_i = \frac{CV_{R,i}}{\sqrt{m_i}}$$

met

- RMS_{bias} 'root mean square' bias, d.w.z. men kwadrateert elke individuele bias waarde uitgedrukt in % ($bias_i$), berekent van de aldus bekomen n waarden het gemiddelde, en neemt hiervan de vierkantswortel
- $u(Cref)$ standaardonzekerheid geassocieerd met het voor werkelijk aangenomen gehalte van de onderzochte monsters, uitgedrukt in %
- $bias_i$ bias voor interlaboratoriumtest i , in %
- n aantal interlaboratoriumtesten
- $CV_{R,i}$ interlaboratorium-variatiecoëfficiënt voor de betreffende interlaboratoriumtest i
- m_i aantal deelnemers aan de betreffende interlaboratoriumtest i

In functie van de representativiteit kan voor $u(\text{Cref})$ ofwel geopteerd worden voor een 'worst case' $u(\text{Cref})_i$ ofwel kan uitgegaan worden van een gepoolde interlaboratorium-variatiecoëfficiënt en een gemiddeld aantal deelnemers; in dit laatste geval kunnen volgende formules worden gehanteerd ⁴:

$$u(\text{Cref}) = \frac{CV_{R,pool}}{\sqrt{m_{gem}}}$$

$$CV_{R,pool} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - 1) \cdot (CV_{R,i})^2}{\sum_{i=1}^n (m_i - 1)}}$$

$$m_{gem} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{n}$$

Bovenstaande berekening van $U(\text{Cref})$ is niet van toepassing indien de organisator van de interlaboratoriumvergelijking een waarde voor $U(\text{Cref})$ rapporteert welke 'bottom-up' afgeleid is uit het aanmaakproces van de monsters. Desgevallend wordt van dergelijke waarden best de 'worst case' rechtstreeks overgenomen in de meetonzekerheidsberekening.

- berekening u_{bias} uit resultaten van additie-experimenten op verschillende monsters:

$$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(\text{spiking})^2 + u(\text{Cref}, \text{spike})^2}$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}}$$

met

RMS_{bias}	'root mean square' bias, d.w.z. men kwadrateert elke individuele bias waarde uitgedrukt in % ($bias_i$), berekent van de aldus bekomen n waarden het gemiddelde, en neemt hiervan de vierkantswortel
$bias_i$	bias voor additie op monster i , in %
n	aantal monsters
$u(\text{spiking})$	standaardonzekerheid ten gevolge van het additieproces, in %
$u(\text{Cref}, \text{spike})$	standaardonzekerheid geassocieerd met de gebruikte standaardoplossing, in %

In praktijk kunnen $u(\text{spiking})$ en $u(\text{Cref}, \text{spike})$ meestal verwaarloosd worden, zodat $u_{bias} = RMS_{bias}$

- berekening u_{bias} uit resultaten van een CRM:

$$u_{bias} = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{CV_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(\text{Cref})^2}$$

⁴ Deze formules staan niet expliciet vermeld in het Nordtest-rapport, maar werden opgesteld op basis van de in dit rapport opgenomen voorbeelden en commentaren

$$CV_{bias} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{x_{CRM}} \cdot 100$$

met

bias	gemiddelde bias voor CRM, in %
CV_{bias}	relatieve standaard afwijking op n metingen van parameter x in CRM, in %
x_i	gemeten concentratie van parameter x in CRM in analyse i
\bar{x}	gemiddelde gemeten concentratie van parameter x in n analyses van de CRM
x_{CRM}	gecertificeerde gehalte van parameter x in CRM
$u(Cref)$	standaardonzekerheid geassocieerd met het gecertificeerde gehalte, uitgedrukt in %; kan geschat worden door het 95% confidentie interval, uitgedrukt als \pm , te delen door 1.96

In praktijk wordt deze methode enkel aanbevolen indien de intra-reproduceerbaarheid in voldoende mate de te verwachten verschillen tussen monsters/submatrices weergeeft.

De berekening van $u(Rw)$, d.i. CV_{Rw} , verloopt op dezelfde manier als bij de benadering met lineaire sommatie (§3.1).

4 REFERENTIES

- ISO GUM (2008) Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement
- Eurachem/CITAC Guide (3^{de} editie, 2012); Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (QUAM); <http://www.eurachem.org/>
- Nordtest Technical Report TR 537; Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories; Edition 2 (approved 2004-02); <http://www.nordtest.org/>
- NEN 7779:2008 Milieu – Meetonzekerheid
- Eurolab Technical Report No. 1/2007; Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation; <http://www.eurolab.org/>