

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

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/>