

Meetonzekerheid

INHOUD

1	DOEL	3
2	PRINCIPES	3
2.1	<i>Meetonzekerheid van kwantitatieve (fysico-)chemische analyses</i>	3
2.2	<i>Bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid</i>	5
3	BEREKENING VAN DE MEETONZEKERHEID van analyses VOLGENS DE 'TOP-DOWN' BENADERING	5
3.1	<i>Methode met lineaire sommatie</i>	6
3.1.1	Concept en formules	6
3.1.2	Praktische werkwijze	8
3.2	<i>Methode met kwadratische sommatie ('Nordtest-methode')</i>	10
4	BEPALING VAN DE BIJDRAGE VAN DE MONSTERNAME AAN DE MEETONZEKERHEID	13
4.1	<i>Deelname aan proficiency testen (technische proeven) monstername</i>	14
4.2	<i>Frequentie proficiency testen (technische proeven) monstername</i>	14
4.3	<i>Uit te voeren analyses bij proficiency testen monstername</i>	17
5	2^E LIJNSCONTROLE VAN DE MONSTERNAME	17
5.1	<i>Uitvoering van duplobemonsteringen</i>	17
5.2	<i>Uit te voeren analyses op de duplomonsters</i>	18
5.3	<i>Berekening van de variatiecoëfficiënt van de duplobemonstering</i>	18
5.4	<i>Frequentie duplo-monsternames</i>	19
6	REFERENTIES	19
7	UITGEWERKTE VOORBEELDEN voor de meetonzekerheid van analyses	20
7.1	<i>EOX in bodem</i>	20
7.2	<i>PCB 118 in afvalolie</i>	21
7.3	<i>As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn in bodem</i>	23
7.4	<i>Vochtgehalte, geleidbaarheid, totale N en ammonium-N in compost</i>	26

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 7.6 van de EN-ISO/IEC 17025:2017 norm verplicht de laboratoria om de meetonzekerheid te kwantificeren. De verwoording is als volgt:

7.6.1 Laboratoria moeten de bijdragen aan meetonzekerheid identificeren. Bij het bepalen van de meetonzekerheid moet met alle bijdragen die van belang zijn, waaronder bijdragen die voortkomen uit monsterneming, rekening worden gehouden; hierbij moeten geschikte analysemethoden worden gebruikt.

7.6.2 Een laboratorium dat kalibraties uitvoert, waaronder van de eigen uitrusting, moet de meetonzekerheid voor alle kalibraties bepalen.

7.6.3 Een laboratorium dat testen uitvoert moet de meetonzekerheid bepalen. Indien de testmethode nauwgezette bepaling van de meetonzekerheid uitsluit, moet er een schatting worden gemaakt op basis van inzicht in de theoretische principes van de methode of op basis van de praktijkervaring met de prestaties van de methode.

Deze procedure bevat richtlijnen om de meetonzekerheid binnen een laboratorium (intra-laboratorium) bij kwantitatieve (fysico-)chemische analyses van afval, bodem, bodemmateriaal, waterbodem, grondwater ... te berekenen.

Vanaf de versie van oktober 2020 werden ook richtlijnen opgenomen voor de bepaling van de bijdrage van de monstername aan de onzekerheid van resultaten van kwantitatieve chemische en microbiologische analyses in de discipline afval en andere materialen. De bijdrage betreft zowel de monstername als alle daaropvolgende stappen tot de overdracht van het laboratoriummonster ter analyse. In het kader van de erkenning wordt van de laboratoria verwacht dat ze vanaf 2020 deelnemen aan de gezamenlijke monsternameproeven (CTS ‘collaborative trial in sampling’, PTS ‘proficiency test sampling’^{ref. 3)}), zoals deze de komende jaren gepland zijn (zie Tabel 1).

2 PRINCIPES

2.1 MEETONZEKERHEID VAN KWANTITATIEVE (FYSICO-)CHEMISCHE ANALYSEN

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 monstervoorbereiding (bijv. extractie, ontsluiting, zuiveringen, ...);
- de eigenlijke meting van het preparaat (bijv. kalibratie, interferenties, ...) en
- de berekening van het analyseresultaat (bijv. correcties, ...).

[...]De “Guide to the expression of Uncertainty in Measurement” of kortweg GUM ^{ref. 1} 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 ^{ref. 2}. 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, zoniet 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 analyseresultaat.

In het geval een (referentie)methode wordt opgelegd voor het meten van een welbepaalde grootheid, 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 grootheid 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.

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

2.2 BIJDRAGE VAN DE MONSTERNAME AAN DE MEETONZEKERHEID

Erkende laboratoria dienen volgens VLAREL de CMA-methoden toe te passen bij de uitvoering van monsternames. De toepassing van deze methodes en de correcte uitvoering van monsternames wordt in de discipline afval regelmatig geëvalueerd via gezamenlijke 'technische proeven', waarbij één bemonsteringsobject ('partij') door meerdere erkende (monstername)laboratoria wordt bemonsterd. Van een aantal theoretisch mogelijke benaderingen voor de bepaling van de bijdrage van monstername aan de meetonzekerheid ^{ref. 3, 4}, is voor de discipline afval en andere materialen de uitvoering van een 'collaborative trial in sampling' (CTS) of van een 'proficiency test sampling' (PTS) en dit over meerdere bemonsteringsobjecten, de meest geschikte aanpak om de onzekerheidsbijdrage van de monstername in te schatten. Het voordeel van deze aanpak is dat hiermee zowel toevallige als systematische afwijkingen (labo-specifieke afwijkingen) in rekening worden gebracht.

Hoewel de bijdrage van de monstername een eigenschap is van individuele bemonsteringsobjecten, wordt om praktische en economische redenen deze bijdrage vastgesteld voor een verzameling van gelijksoortige bemonsteringsobjecten (d.i. het toepassingsgebied).

In deze CMA-methode wordt de bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid apart van die van de analyse gekwantificeerd, omdat deze laatste veelal apart en eerder is vastgesteld en omdat alle analyses in het kader van de gezamenlijke 'technische proeven' door één laboratorium worden uitgevoerd. Voor de berekening van de uitgebreide onzekerheid van meetresultaten inclusief monstername worden de uitgebreide onzekerheden van monstername en analyse kwadratisch gecombineerd.

3 BEREKENING VAN DE MEETONZEKERHEID VAN ANALYSES 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 (zie CMA 6/A bijlage B); 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 **berekeningswijzen** 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 **berekeningswijzen** zijn eveneens aanvaardbaar, voor zover aan elk van onderstaande voorwaarden voldaan is:

- de **berekeningswijze** is in voldoende detail vastgelegd in een internationale of nationale standaard (bijv. NEN 7779 ^{ref. 5}, ...);
- het betrokken laboratorium of een overkoepelende organisatie (normalisatiecommissie, ...) heeft aangetoond dat voor de praktijkvoorbeelden in CMA/6/B en in de betreffende standaard gelijkaardige meetonzekerheden worden bekomen via de alternatieve **berekeningswijze** als via één van de in deze CMA uitgewerkte **berekeningswijzen**.

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 **werkwijze** 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 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:

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

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

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.

Omwillen 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;
- 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 %

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 [ref. 2, Appendix E, E.5 Documenting uncertainty dependent on analyte level](#)

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. $u(\text{Cref})$ in punt 3.2.

3.1.2 PRAKTISCHE WERKWIJZE

Voor de algemene principes inzake bepaling van respectievelijk b en CV_{RW} wordt verwezen naar CMA/6/A, 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 CMA/6/A 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

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" (ref. 2, p. 65)

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 CMA/6/A 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:

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

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

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.

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 :

- a) de wijze waarop ringtestresultaten door een laboratorium worden bekomen wijkt in de praktijk soms af van de wijze waarop de analyseresultaten van routinemonsters worden bekomen: meerdere herhalingen, verantwoordelijke bekijkt ringtestresultaat met veel meer aandacht, ...;
- b) de aangeboden matrix kan zeer sterk afwijken van de aard van de matrices die het laboratorium normaal ontvangt;
- c) het laboratorium is in de evaluatie minstens gedeeltelijk afhankelijk van de resultaten van andere - ervaren en minder ervaren - laboratoria;
- d) soms is het aantal deelnemende laboratoria gering;
- e) 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. CMA/6/A). Voor richtlijnen met betrekking tot de additie wordt verwezen naar bijlage C van CMA/6/A.

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. CMA/6/A 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 %
$u(RW)$	standaardonzekerheid voor intra-reproduceerbaarheid, in % ($=CV_{RW}$)

Voor de berekening van u_{bias} worden door Nordtest ^{ref. 6} 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 $u(Cref)$ ofwel geopteerd worden voor een 'worst case' $u(Cref)_i$ ofwel kan uitgegaan worden van een gepoolde interlaboratorium-variatiecoëfficiënt en een gemiddeld aantal deelnemers; in dit laatste geval kunnen volgende formules worden gehanteerd ⁴:

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

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

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

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

Bovenstaande berekening van $U(Cref)$ is niet van toepassing indien de organisator van de interlaboratoriumvergelijking een waarde voor $U(Cref)$ 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:

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

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

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
$u(spiking)$	standaardonzekerheid ten gevolge van het additieproces, in %
$u(Cref, spike)$	standaardonzekerheid geassocieerd met de gebruikte standaardoplossing, in %

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

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

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

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

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 BEPALING VAN DE BIJDRAGE VAN DE MONSTERNAME AAN DE MEETONZEKERHEID

Uitgangspunten voor de bepaling van de bijdrage van de monstername tot de meetonzekerheid m.b.v. duplomonsters zijn:

- er is een bemonsteringsprocedure, d.i. een gedetailleerde beschrijving van de uitvoering van de monstername en de te beheersen factoren tot de overdracht van het laboratoriummonster ter analyse;
- er is inzicht in de eigenschappen van de voor de bepaling van de meetonzekerheid geselecteerde bemonsteringsobjecten (bv. de mate van inhomogeniteit en het te verwachten gehalte) en in de eigenschappen van de toegepaste bemonsteringstechniek.

Wat betreft het toepassingsgebied dient, omwille van uniformiteit tussen de laboratoria, qua monsternametechnieken en matrixtypes ten minste onderscheid gemaakt te worden tussen de volgende 6 bemonsteringssituaties (zie ook Tabel 1):

- A. monstername van vaste materialen (voorraadhopen) m.b.v. wiellader/bulldozer:
 - relevant voor (fysico-)chemische analyses binnen pakketten MA.2 (uitvoering cfr. CMA/1/A.15-VA.1b) en MA.3 (uitvoering cfr. CMA/1/A.15 VA.1);
 - relevant voor asbestanalyses binnen pakket MA.7.1 (uitvoering cfr. CMA/1/A.19/CMA/1/A.15-VA.1);
- B. monstername van (funderings- of verhardings)lagen via sleuven:
 - relevant voor asbestanalyses binnen pakket MA.7.2 (uitvoering cfr. CMA/1/A.20 – nader onderzoek);
- C. monstername van vaste en pasteuze materialen (voorraadhopen) via doorboren:
 - relevant voor (fysico-)chemische analyses binnen pakketten MA.2, MA.3, MA.4, MA.5 (uitvoering cfr. CMA/1/A.15 VA.2 - VA.2b – VA.3);
 - de verschillende monsternametechnieken mogen gecombineerd worden (de toepassing van een techniek is in functie van de opslagwijze);
- D. monstername van vast en pasteuze materialen (voorraadhopen) via oppervlaktetalen:
 - relevant voor (fysico-)chemische analyses binnen pakketten MA.2, MA.3, MA.4, MA.5 (uitvoering cfr. CMA/1/A.15 VA.4);
- E. monstername van vloeibare materialen:
 - relevant voor (fysico-)chemische analyses binnen pakketten MA.2 (uitvoering cfr. CMA/1/A.17 (en MA.4 (uitvoering cfr. CMA/1/A.16 VL1 – VL2 – VL3 – VL4 – VL4b);
 - de verschillende monsternametechnieken, afhankelijk van de opslagwijze, mogen gecombineerd worden;
- F. Monstername van vaste en vloeibare materialen m.b.t. microbiologische analyses
 - relevant voor microbiologische analyses op dier-, veren- en/of bloedmeel binnen pakketten MA.6 (uitvoering cfr. CMA/1/A.21 DB1 voor *Clostridium perfringens*; uitvoering cfr. DB3 – DB4 voor *Salmonella/Enterobacteriaceae*);
 - relevant voor microbiologische analyses op vetten binnen pakketten MA.6 (uitvoering cfr. CMA/1/A.21 DB2 voor *Clostridium perfringens*; uitvoering cfr. DB5 voor *Salmonella/Enterobacteriaceae*);

4.1 DEELNAME AAN PROFICIENCY TESTEN (TECHNISCHE PROEVEN) MONSTERNAME⁵

Sedert 2012 organiseert VITO in opdracht van de OVAM (gezamenlijke) technische proeven als kwaliteitscontrole van erkende laboratoria of kandidaat-erkende laboratoria voor monstername in de discipline afval en andere materialen (pakketten uit de MA-reeks VLAREL Bijlage 3, 5°). Hierbij wordt in éénzelfde bemonsteringssituatie de uitrusting en apparatuur, de toegepaste monsternametechniek, de uitvoering van de monstername, de monstervoorbehandeling ter plaatse, en het transport en verpakking van de monsters geëvalueerd.

Vanaf 2020 zullen deze technische proeven uitgebreid worden met (duplo-)analyse(s) op het genomen monster bij een technische proef, zodat de analyseresultaten door VITO verwerkt kunnen worden.

4.2 FREQUENTIE PROFICIENCY TESTEN (TECHNISCHE PROEVEN) MONSTERNAME

Daar niet alle monsternamesituaties en/of -technieken relevant zijn voor elk erkenningspakket en/of monstertype, wordt in Tabel 1 een overzicht gegeven van welke bemonsteringssituaties en monstertypes als proficiency test ter bepaling van de bijdrage van monstername aan de meetonzekerheid, gepland zullen worden de komende jaren.

Een erkend laboratorium voor monstername in de discipline afval en andere materialen (pakketten uit de MA-reeks VLAREL Bijlage 3, 5°) is verplicht om deel te nemen aan deze technische proef met proficiency test.

⁵ Empirische methode om gecombineerde meetonzekerheid van analyse inclusief monstername te benaderen cfr. Eurachem guide^{ref. 3}

Tabel 1: planning technische proeven met proficiency test meetonzekerheid monstername

MONSTERNAMESITUATIES		PAKKET	MONSTERTYPES - BEMONSTERINGSOBJECTEN	FYSISCHE TOESTAND	Planning technische proeven	opmerkingen
A	VA 1 – VA1b wiellader [CMA/1/A.15]	MA.3	• beton-/menggranulaat	vast	2021	enkel voor grote (voorraad)hopen (>250 m²)
			• menggranulaat			
			• sorteer/breekzeefzand/brekerzand			
		• (asfaltgranulaat en) zeefzand van asfalt				
		• andere ('secondaire') granulaire materialen (bijv. bodemassen, metaal-slakken,...)	vast	2023		
B	VA 1 wiellader (asbest) [CMA/1/A.19]	MA.2	• GFT-compost, groencompost	vast	2022	incl. monstervoorbehandeling asbest (zeven+visuele inspectie)
		MA.4	houtspaanders van A/B/C-hout	vast	2021	
		MA.7.1	• metselwerk-/menggranulaat	vast	2021	
			• sorteer-/breekzeefzand		2023	
		MA.7.2	verhardings- of funderingslagen	vast	2020 2024	
C	VA 2(b) doorboren (hopen) VA3 doorboren (container) [CMA/1/A.15]	MA.2	• dikke fractie digestaat	pasteus vast	2020	enkel kleinere (voorraad)hopen, bigbags, containerladingen,...
			• (gedroogde fractie digestaat)		2024	
		MA.3	• sorteer/breekzeefzand/brekerzand	vast	2023	
			• andere granulaire materialen: bodemassen, metaal-slakken,...			
		MA.4	• houtstof/krullen/schaafsel, (papier)slib, zuiveringsslib	vast/pasteus	2021	
D	VA 4 (oppervlaktetsten) [CMA/1/A.15]	MA.5	• “zand”achtige en/of fijnforrelige (stort-) materialen	vast/ pasteus	2022	enkel kleinere voorraadhopen/ uitgekipte vrachtwagen- of containerladingen
		MA.2	• (zuiverings)slib, slib, filterkoek	pasteus	2024	
			• gedroogde fractie digestaat		vast	
		MA.3	• andere granulaire materialen: bodemassen, metaal-slakken,...	vast	2025	
		MA.4	• houtspaanders	vast	2021	
	MA.5	• granulair afval (bijv. bodem-assen, shredderafval,...)	vast	2022		
			• (zuiverings)slib, slib	pasteus		

E	VL 1 kleine opslageenheden VL 2 vaten, drum <2 m VL 3 gelaagde vloeistoffen <2m VL 4 verticale tanks >2 m VL 4 b all levels sample VL 5 horizontale tanks [CMA/1/A.16]	MA.4	afvalolie		vloeibaar	2022	
		MA.2	effluent		vloeibaar	2020 2024	
		MA.2	ruw digestaat, dunne fractie		vloeibaar		
		MA.6	dier-, veren- en/of bloedmeel vetten		vast vloeibaar/pasteus	2023	<i>Clostridium perfringens</i>
F	DB 1 meel – einde warmtebehandeling DB 2 – vet – einde warmtebehandeling [CMA/1/A.21]	MA.6	dier-, veren- en/of bloedmeel		vast		<i>Salmonella/Enterobacteriaceae</i>
	DB 3 voorraadhoppen DB 4 silo's [CMA/1/A.21]	MA.6					
	DB 5 silo's [CMA/1/A.21]	MA.6	vetten		vloeibaar/ pasteus		

4.3 UIT TE VOEREN ANALYSES BIJ PROFICIENCY TESTEN MONSTERNAME

Als regel geldt dat voor de (fysico-)chemische parameters alle parameters van het overeenkomstige analysepakket opgevolgd zullen worden in de proficiency test, tenzij deze parameter niet relevant is voor het betreffende erkenningspakket, of vooraf geweten is dat één of meerdere van deze parameters niet, of onder de rapportagegrens aanwezig zijn in het bemonsteringsobject.

De analyses van de monsters van alle deelnemers in de proficiency test worden (door VITO) in duplo door éénzelfde laboratorium onder herhaalbaarheidscondities uitgevoerd om de bijdrage van de toevallige en systematische fout bij de analyse zo minimaal mogelijk te houden.

Het laboratorium dat deze analyses uitvoert, is erkend voor het overeenkomstige analysepakket (pakketten uit de A-reeks VLAREL bijlage 3, 5°), bijv. de analyse van een duplo-monster voor pakket MA.2 moet geanalyseerd worden door een erkend laboratorium voor pakket A.2.

5 2^E LIJNSCONTROLE VAN DE MONSTERNAME

Een erkend laboratorium moet regelmatig een kwaliteitscontrole t.o.v. de initieel bepaalde meetonzekerheid i.f.v. de evolutie van personeel, apparatuur, ..., uitvoeren onder de vorm van duplo-bemonsteringen.

5.1 UITVOERING VAN DUPLOBEMONSTERINGEN

Per bemonsteringssituatie (zie begin §4) waarvoor het laboratorium erkend is, worden verschillende, representatieve bemonsteringsobjecten in duplo bemonsterd (zie frequentie §5.3). Voor de planning en uitvoering van een duplobemonstering dient rekening gehouden worden met het volgende:

- er wordt zoveel mogelijk gebruik gemaakt van partijen waarin de te analyseren parameters gewoonlijk een gehalte hebben boven de rapportagegrens;
- qua representativiteit mag rekening gehouden worden met de gebruikelijke monstername-aanvragen;
- de duplobemonsteringen van een bemonsteringsobject worden, voor zover praktisch haalbaar, onafhankelijk van elkaar uitgevoerd;
 - het is niet vereist om verschillende monsternemers in te zetten voor elk van beide monsternames van een duplopaar;
 - de monsters van een duplopaar mogen achtereenvolgens genomen worden; wel dient voor de duplobemonstering de volledige uitvoering van de bemonstering opnieuw doorlopen te worden.
 - de monstername én alle daaropvolgende stappen die leiden tot het verkrijgen van het laboratoriummonster (bijv. monsterreductie, zeven, transport, ...) dienen uitgevoerd te worden zoals deze normaal in de dagelijkse praktijk gebeuren.

Het totaal aantal duplobemonsteringen per jaar of over een bepaalde periode moet onder intra-reproduceerbaarheidsomstandigheden uitgevoerd worden, d.w.z. gespreid over de bevoegde monsternemers en gespreid in de tijd. De reeks met uitgevoerde duplobemonsteringen moet representatief zijn voor de dagelijkse praktijk in het laboratorium. Onder representatief wordt in dit

kader verstaan dat in de reeks met duplopairs, er zowel variatie in bemonsteringsobjecten (bv. inhomogeniteit, matrixvariatie) als in uitvoering (verschillende uitvoeringsvormen, -technieken en/of -omstandigheden) en gehalten is.

5.2 UIT TE VOEREN ANALYSES OP DE DUPLOMONSTERS

Bij de uitvoering van het kwaliteitscontroleprogramma volstaat een enkelvoudige analyse van elk monster van een duplopaar.

De analyses van de duplomonsers dienen door een erkend laboratorium voor het overeenkomstige analysepakket (pakketten uit de A-reeks VLAREL bijlage 3, 5°) uitgevoerd te worden (bijv. een duplo-monsers voor pakket MA.2 moet geanalyseerd worden door een erkend laboratorium voor pakket A.2.)

De analyses van één duplopaar worden bij voorkeur onder herhaalbaarheidscondities geanalyseerd.

Wat betreft de uit te voeren analyses op de duplomonsers, mag geopteerd worden voor het gebruik van een beperkte selectie van parameters teneinde de meetinspanning te beperken, en omdat niet alle parameters in meetbare gehalten aanwezig zijn. Als regel geldt dat voor de (fysico-)chemische parameters ten minste de droogrest, metalen (bijv. Vlarebo/Vlarema-7 metalen, excl. Hg), organisch materiaal en minerale olie gemeten moeten worden, tenzij deze parameter niet relevant is voor het betreffende erkenningspakket, of er vooraf geweten is dat één of meerdere van deze parameters niet, of onder de rapportagegrens aanwezig zijn in het bemonsteringsobject.

Deze parameters bieden het voordeel dat ze in veel matrixtypes vaak in meetbare gehalten aanwezig zijn, en dat ze in het kader van verschillende erkenningspakketten toegepast kunnen worden.

Het staat het laboratorium vrij om, naast de minimaal te meten parameters, nog bijkomende parameters te meten.

5.3 BEREKENING VAN DE VARIATIECOËFFICIËNT VAN DE DUPLOBEMONSTERING

Bereken de (herhaalbaarheids-)variatiecoëfficiënt van de duplobemonstering met analyse ($CV_{r \text{ duplobemonstering}}$) uit de duploresultaten van de 2n laboratoriummonsters uit n bemonsteringsobjecten:

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

De resultaten voor microbiologische parameters worden verwerkt na log-transformatie.

5.4 FREQUENTIE DUPLO-MONSTERNAMES

Wat de minimale frequentie van dit kwaliteitscontroleprogramma voor de monstername van afval en ander materialen betreft, gelden volgende afspraken, en dit per bemonsteringssituatie zoals in het begin van §4 aangegeven werd:

- indien geen enkele monstername/jaar: geen duplomonster vereist
- indien ≥ 1 maar < 10 monsternames/jaar: 1 duplomonster/jaar
- indien ≥ 10 maar < 50 monsternames/jaar: 2 duplomonsters/jaar
- indien ≥ 50 monsternames/jaar: 4 duplomonsters/jaar

Hierbij mag voor de inschatting van het aantal monsternames/jaar gebruik gemaakt worden van gegevens van het voorgaande jaar.

6 REFERENTIES

1. ISO/IEC Guide 98-3:2008 *Uncertainty of measurement – part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM:1995)
2. S L R Ellison and A Williams (Eds.), Eurachem/CITAC Guide; *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*; Third edition (2012), available from www.eurachem.org
3. M H Ramsey, S L R Ellison and P Rostron (Eds.), Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*, Second Edition, Eurachem (2019), available from www.eurachem.org
4. Ontw. NEN 7776:2020 *Milieu, voedingsmiddelen, diervoeders, minerale vaste brandstoffen en vaste biobrandstoffen – Bijdrage van bemonstering aan meetonzekerheid*
5. NEN 7779:2018 *Milieu, voedingsmiddelen en diervoeders – Meetonzekerheid*
6. B Magnusson, T Näykki, H Hovind, M Krysell, Nordtest Technical Report TR 537 *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*, Edition 3.1 (approved 2012-11); available from www.nordtest.info

7 UITGEWERKTE VOORBEELDEN VOOR DE MEETONZEKERHEID VAN ANALYSES

Ter illustratie van de berekening van de meetonzekerheid door lineaire en kwadratische sommatie zijn een aantal fictieve voorbeelden uitgewerkt.

7.1 EOX IN BODEM

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

distributie	consensuswaarde (mg/kg ds)	bias (%)	u(Cref) (%)
jaar 1	29	-15	4,0
jaar 2	21	4	2,8
jaar 3	9,6	15	3,0
jaar 4	72	-6	3,5

- controlemonster:

type	gehalte (mg/kg ds)	terugvinding (%)	CV (%)
controlemonster (blancobodem met chloorfenolspike, n=27)	ca. 20	85,2	6,5

- overige terugvindingsdata uit methodevalidatie:

type	gehalte (mg/kg ds)	terugvinding (%)	CV (%)
bodem met lindaanspike (in 5-voud)	68	84,8	4,5

Berekening meetonzekerheid via methode met lineaire sommatie:

Uit de gegevens van interlaboratoriumtesten blijkt dat de aldus bepaalde bias (t.o.v. een consensuswaarde) veel kleiner is dan de bias uit additie-experimenten; er is dus sprake van een methodebias.

- meetonzekerheid met inbegrip van methodebias:

b (%)	-15,0	(gemiddelde van controlemonster + terugvindingsdata methodevalidatie, d.i. $[-14,8-15,2]/2$)
CV _{Rw} (%)	6,5	(controlemonster)
u _{bias} (%)	0,2	
		$(u_{bias} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - b)^2}{n-1}})$, m.b.v. gemiddelde controlemonster + terugvindingsdata methodevalidatie)
U (%)	28	$(U = b + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2})$

- meetonzekerheid zonder methodebias (indien expliciet gevraagd):

b (%)	-0,5	(gemiddelde uit ringtestresultaten, d.i. $[-15+4+15-6]/4$)
CV _{Rw} (%)	6,5	(controlemonster)

$$u_{bias} (\%) \quad 6,5 \quad (u_{bias} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - b)^2}{n-1}}, \text{ m.b.v. ringtestresultaten})$$

$$U (\%) \quad 19 \quad (U = |b| + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2})$$

Berekening meetonzekerheid via Nordtest-methode:

- meetonzekerheid met inbegrip van methodebias:

u_{bias} uit terugvindingsdata:

$$u_{bias} (\%): \quad 15,0 \quad (u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(spiking)^2 + u(Cref, spike)^2})$$

= RMS_{bias} , daar overige termen te verwaarlozen zijn; m.b.v. waarden voor resp. controlemonster en methodevalidatie)

u_{Rw}
controlemonster (%) 6,5

$$\rightarrow U (\%) \quad 33 \quad (U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2})$$

- meetonzekerheid zonder methodebias (indien expliciet gevraagd):

u_{bias} uit ringtesten:

$$RMS \text{ bias } (\%): \quad 11,2 \quad (RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}})$$

$$u(Cref) (\%): \quad 4,0 \quad (\text{'worst case' van de } u(Cref) \text{ waarden})$$

$$u_{bias} (\%): \quad 11,9 \quad (u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2})$$

u_{Rw}
controlemonster (%) 6,5

$$\rightarrow U (\%) \quad 27 \quad (U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2})$$

7.2 PCB 118 IN AFVALOLIE

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

distributie	consensuswaarden		
	($\mu\text{g/kg}$)	bias (%)	$u(Cref)$ (%)
jaar 1	606	-2	1,5
jaar 2 *	334	-22	13,3
jaar 3	877	-8	4,5

* deze waarden werden niet gebruikt omwille van de hoge $u(Cref)$

- CRM:

type	gehalte (mg/kg ds)	terugvinding (%)	CV (%)	$u(Cref)$ (%)
BCR 449 (10x verdund, gebruikt als controlemonster, n= 8)	466	98,4	8,7	2,6

Berekening meetonzekerheid via methode met lineaire sommatie:

- combinatie biasgegevens (2 materialen uit interlaboratoriumtesten + 1 CRM):

$$b \text{ (%) } = -3,9 \quad ([-2-8-1.6]/3)$$

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

- verdere berekening U:

$$b \text{ (%) } = -3,9 \quad (\text{combinatie biasgegevens})$$

$$CV_{Rw} \text{ (%) } = 8,7 \quad (\text{controlemonster})$$

$$u_{bias} \text{ (%) } = 2,1 \quad (\text{combinatie biasgegevens})$$

$$U \text{ (%) } = 22 \quad (U = |b| + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2})$$

Berekening meetonzekerheid via Nordtest-methode:

u_{bias} uit ringtesten:

$$RMS_{bias} \text{ (%) } = 5,8 \quad (RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}})$$

$$u(Cref) \text{ (%) } = 4,5 \quad (u(Cref) = \frac{CV_R}{\sqrt{m}}; \text{'worst case' van de 2 bruikbare } u(Cref) \text{ waarden})$$

$u_{bias} \text{ (%)}$

7,3

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

u_{bias} uit CRM:

$u_{bias} \text{ (%)}$

4,3

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

$$= \sqrt{(1,6)^2 + \left(\frac{8,7}{\sqrt{8}}\right)^2 + (2,6)^2}$$

U_{Rw}
controlemonster (%)

8,7

--> U

23 $(U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2})$, met u_{bias} 'worst case'
(opm.: eigenlijk nog te gering aantal ringtestresultaten)

7.3 AS, CD, CR, CU, PB, NI, ZN IN BODEM

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

element	distributie	conc. (mg/kg)	m	bias (%)	CV _R	u(Cref) (%)
Arseen	Aarde 03/2004	16,7	19	13,8	14	3,3
	Aarde 03/2005	314	10	1,91	7,8	2,5
	Aarde 03/2006	262	20	0	7,4	1,7
	Aarde 03/2007	41	20	14	12	2,6
Cadmium	Aarde 03/2004	0,7	17	-4,4	39	9,4
	Aarde 03/2005	34	10	0	12	3,9
	Aarde 03/2007	6,19	20	0,81	7,7	1,7
Chroom	Aarde 03/2004	180	20	0	5,5	1,2
	Aarde 03/2005	40	10	-9,1	27	8,5
	Aarde 03/2006	235	19	6,4	7,4	1,7
	Aarde 03/2007	19	20	27	15	3,4
Koper	Aarde 03/2004	97,9	19	-1,9	7,1	1,6
	Aarde 03/2005	1250	10	1,6	7,9	2,5
	Aarde 03/2006	479	20	8,4	7,4	1,6
	Aarde 03/2007	371	20	-0,8	6,6	1,5
Lood	Aarde 03/2004	204	21	1,5	8,3	1,8
	Aarde 03/2005	2913	10	2,6	8,7	2,8
	Aarde 03/2006	950	20	1,5	7,5	1,7
	Aarde 03/2007	342	20	0,88	5,6	1,3
Nikkel	Aarde 03/2004	51,4	19	-0,78	4,9	1,1
	Aarde 03/2005	18	10	-5,6	17	5,5
	Aarde 03/2006	139	20	9,4	8,7	1,9
	Aarde 03/2007	26	20	3,5	9,4	2,1
Zink	Aarde 03/2004	212	21	3,3	6,8	1,5
	Aarde 03/2005	2995	10	1,2	10	3,1
	Aarde 03/2006	1160	20	1,7	6,7	1,5
	Aarde 03/2007	3200	20	-1,3	7,3	1,6

met

$$u(C_{ref}) = \frac{CV_R}{\sqrt{m}}$$

m : aantal deelnemers

- controlemonster (gecertificeerd referentiemateriaal):

Element	type	x_{CRM} (mg/kg)	$u(C_{ref})$ (%)	bias (%)	CV_{bias} (%)
Arseen	N2711	105	3,3	-6,0	4,5
Cadmium	N2711	41,7	0,3	-4,0	2,1
Chroom	N2711	47*	-	-15,8	3,4
Koper	N2711	114	0,8	-3,1	4,3
Lood	N2711	1162	1,2	-5,3	2,5
Nikkel	N2711	20,6	2,3	-5,8	3,3
Zink	N2711	350,4	0,6	-7,4	3,6

* indicatieve waarde

Aantal metingen (n): 14

met

x_{CRM} in mg/kg	juiste concentratie van parameter x in CRM
$u(C_{ref})$ in %	standaardonzekerheid geassocieerd met het gecertificeerde gehalte van de onderzochte monsters
bias in %	gemiddelde bias voor CRM
CV_{bias} in %	relatieve standaard afwijking op n metingen van parameter x in CRM

Berekening meetonzekerheid via methode met lineaire sommatie:

- meetonzekerheid met inbegrip van biasgegevens uit controlemonster + ringtesten

U in %	$U = b + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2}$
b in %	gemiddelde bias van controlemonster + ringtesten
CV_{Rw} in %	duplo analyse reële monsters
u_{bias} in %	Standaardonzekerheid op de gemiddelde bias van controlemonster + ringtestresultaten

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

waarbij b : gemiddelde bias van controlemonster+ringtesten

b_i : bias voor monster i

element	b (%)	CV_{Rw} (%)	u_{bias} (%)	U (%)
Arseen	4,7	8,7	4,0	24
Cadmium	-1,9	4,6	1,5	12
Chroom	1,6	11	7,3	29
Koper	0,8	12	2,0	25
Lood	0,2	11	1,4	22
Nikkel	0,1	7,1	2,9	16
Zink	-0,5	7,5	1,9	16

- meetonzekerheid met inbegrip van biasgegevens uit ringtesten:

U in % $U = |b| + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2}$
 b in % gemiddelde bias uit ringtestresultaten
 CV_{Rw} in % duplo analyse reële monsters
 u_{bias} in % $u_{bias} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - b)^2}{n-1}}$ met $b = \frac{\sum_{i=1}^n b_i}{n}$

element	b (%)	CV _{Rw} (%)	u _{bias} (%)	U (%)
Arseen	7,4	8,7	3,8	26
Cadmium	-1,2	4,6	1,7	11
Chroom	6,0	11	7,6	34
Koper	1,8	12	2,3	26
Lood	1,6	11	0,4	23
Nikkel	1,6	7,1	3,2	17
Zink	1,2	7,5	1,0	16

Berekening meetonzekerheid via Nordtest-methode:

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

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

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

$$u(Cref) = \frac{CV_{R,pool}}{\sqrt{m_{gem}}} \text{ met } CV_{R,pool} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - 1) \cdot (CV_{R,i})^2}{\sum_{i=1}^n (m_i - 1)}} \text{ en } m_{gem} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{n}$$

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

Bias in % gemiddelde bias voor CRM
 CV_{bias} in % relatieve standaard afwijking op n metingen van parameter x in CRM
 u(Cref) in % standaardonzekerheid geassocieerd met het gecertificeerde gehalte van de onderzochte monsters

U_{Rw} standaardonzekerheid voor intra-reproduceerbaarheid i.e. CV_{Rw}

element	RMS_{bias} (%)	$u(Cref)$ (%)	Uit ringtesten u_{bias} (%)	Uit CRMs u_{bias} (%)	u_{RW} (%)	U (%)*
Arseen	9,9	2,7	10	7,0	8,7	27
Cadmium	2,6	6,3	6,8	4,0	4,6	16
Chroom	15	3,3	15	16	11	39
Koper	4,4	1,7	4,7	3,4	12	26
Lood	1,7	1,8	2,5	5,4	11	24
Nikkel	5,7	2,4	6,2	6,3	7,1	19
Zink	2,1	1,8	2,7	7,5	7,5	21

* voor u_{bias} is 'worst case' genomen

Als voorbeeld worden de gegevens voor het element arseen ingevuld.

u_{bias}

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

$$u_{bias} = \sqrt{9,9^2 + 2,7^2} = 10\%$$

waarbij

$$CV_{R,pool} = 11\%$$

$$m_{gem} = 17,3$$

$$u(Cref) = \frac{CV_{R,pool}}{\sqrt{m_{gem}}} = \frac{11}{\sqrt{17,3}} = 2,7\%$$

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

$$u_{bias} = \sqrt{(-6)^2 + \left(\frac{4,5}{\sqrt{14}}\right)^2 + 3,3^2} = 7,0\%$$

u_{RW} Uit duplo analyses van reële monsters i.e. $CV_{RW} = 8.7\%$

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

$$U = 2u = 2\sqrt{10^2 + 8,7^2} = 27\%$$

7.4 VOCHTGEHALTE, GELEIDBAARHEID, TOTALE N EN AMMONIUM-N IN COMPOST

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

element	distributie	conc. (mg/kg)	m	bias (%)	CV_R	$u(Cref)$ (%)
Vochtgehalte	Aarde 03/2004	44,4	15	-2,7	2,1	0,5
	Aarde 03/2005	49,6	12	-2,0	1,1	0,3
	Aarde 03/2006	43,3	11	0,2	1,8	0,5
	Aarde 03/2007	35,2	10	-1,6	1,8	0,6

element	distributie	conc. (mg/kg)	m	bias (%)	CV _R	u(Cref) (%)
Geleidbaarheid	Aarde 03/2004	2355	14	-0,2	3,9	1,0
	Aarde 03/2005	1616	13	0	5,5	1,5
	Aarde 03/2006	1974	11	6,4	5,0	1,5
	Aarde 03/2007	2963	10	1,9	7,2	2,3
Totale N	Aarde 03/2005	0,91	12	5,3	3,2	0,9
	Aarde 03/2006	0,93	12	9,7	10	3,0
	Aarde 03/2007	1,25	11	-7,2	6,6	2,0
NH4-N	Aarde 03/2004	310	14	2,9	14	3,6
	Aarde 03/2005	133	13	3,8	11	3,0
	Aarde 03/2006	224	10	8,9	13	4,2
	Aarde 03/2007	511	9	-2,0	11	3,5

Met

$$u(Cref) = \frac{CV_R}{\sqrt{m}}$$

m : aantal deelnemers

Berekening meetonzekerheid via methode met lineaire sommatie:

- meetonzekerheid met inbegrip van biasgegevens uit ringtesten:

U in %	$U = b + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2}$
b in %	gemiddelde bias uit ringtestresultaten
CV _{Rw} in %	duplo analyse reële monsters
u _{bias} in %	Standaardonzekerheid op de gemiddelde bias van ringtestresultaten

element	b (%)	CV _{Rw} (%)	u _{bias} (%)	U (%)
Vochtgehalte	-1,5	0,9	0,6	3,7
Geleidbaarheid	2,0	2,2	1,5	7,3
Totale N	2,6	5,1	5,2	17
NH4-N	3,4	2,8	2,2	11

Berekening meetonzekerheid via Nordtest-methode:

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

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

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

$$u(C_{ref}) = \frac{CV_{R,pool}}{\sqrt{m_{gem}}} \text{ met } CV_{R,pool} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_i - 1) \cdot (CV_{R,i})^2}{\sum_{i=1}^n (m_i - 1)}} \text{ en } m_{gem} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{n}$$

U_{Rw} standaardonzekerheid voor intra-reproduceerbaarheid i.e. CV_{Rw}

element	RMS_{bias} (%)	$u(C_{ref})$ (%)	Uit ringtesten u_{bias} (%)	U_{Rw} (%)	U (%)
Vochtgehalte	1,9	0,5	1,9	0,9	4,2
Geleidbaarheid	3,3	1,6	3,7	2,2	8,5
Totale N	7,6	2,2	7,9	5,1	19
NH4-N	5,1	3,6	6,3	2,8	14

Als voorbeeld worden de gegevens voor de parameter 'Vochtgehalte' ingevuld.

U_{bias}

Uit ringtesten: $u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2}$

$$u_{bias} = \sqrt{1,9^2 + 0,5^2} = 1,9\%$$

waarbij

$$CV_{R,pool} = 1,8\%$$

$$m_{gem} = 12$$

$$u(C_{ref}) = \frac{CV_{R,pool}}{\sqrt{m_{gem}}} = \frac{1,8}{\sqrt{12}} = 0,5\%$$

U_{Rw} Uit duplo analyses van reële monsters i.e. $CV_{Rw} = 0,9\%$

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

$$U = 2u = 2\sqrt{1,9^2 + 0,9^2} = 4,2\%$$