

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 ANALYSEN 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	BIJDRAGE VAN DE MONSTERNAME AAN DE MEETONZEKERHEID	13
4.1	<i>Initiële bepaling</i>	13
4.1.1	<i>Uitvoering van de duplobemonsteringen</i>	16
4.1.2	<i>Uit te voeren analyses op de duplomonsters</i>	16
4.1.3	<i>Berekening van de bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid</i>	18
4.2	<i>berekening van de uitgebreide onzekerheid van meetresultaten inclusief bemonstering</i>	19
5	REFERENTIES	19
	BIJLAGE 1 : REKENVOORBEELD VOOR BIJDRAGE MONSTERNAME	20

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 WAC-methode bevat richtlijnen om de meetonzekerheid binnen een laboratorium (intra-laboratorium) bij kwantitatieve (fysico-)chemische analyses van water te berekenen. Voor specifieke richtlijnen m.b.t. de bepaling van de meetonzekerheid bij microbiologische analyses van water wordt verwezen naar WAC/V/A/009.

Vanaf de versie van april 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 water. 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 de initiële gegevens ter bepaling van de bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid verzameld en verwerkt hebben.

Deze nieuwe versie vervangt de versie van november 2025.

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).

Voornameijk om redenen van complexiteit, en vaak onmogelijkheid, om alle potentiële onzekerheidsbronnen 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 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 interlaboratorium-vergelijking). 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 analyseaanvraag duidelijk te zijn, en zonodig afgesproken te worden met de klant.

Deze WAC-methode 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 methoden uit het WAC toe te passen bij de uitvoering van monsternames. De ringonderzoeken die georganiseerd worden in het kader van de erkenning omvatten actueel enkel de analyse van laboratoriummonsters. In deze context is van een aantal theoretisch mogelijke benaderingen ^(Ref. 3,4) de uitvoering van meervoudige bemonsteringen van meerdere bemonsteringsobjecten de meest geschikte aanpak om de onzekerheidsbijdrage van de monstername van water in te schatten. Het nadeel van deze aanpak is dat hiermee enkel toevallige afwijkingen in rekening worden gebracht. In de huidige versie van deze WAC-methode is dus geen rekening gehouden met de eventuele systematische afwijkingen bij de monstername.

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 WAC-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 ook de systematische afwijkingen omvat. 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 ANALYSEN VOLGENS DE 'TOP-DOWN' BENADERING

De meetonzekerheid dient afzonderlijk bepaald te worden voor alle hoofdmatrixes 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 berekeningswijzen verder uitgewerkt; uit vergelijkende berekeningen op basis van reële data 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 praktijkvoorbeelden gelijkaardige meetonzekerheden worden

bekomen via de alternatieve berekeningswijze als via één van de in deze WAC-methode 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 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 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.

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 biascomponent afzonderlijk te vermelden bij rapportering of om de meetonzekerheid als een asymmetrisch interval te rapporteren;
- De bias is niet significant:
De bijdrage van de bias is verwaarloosbaar ten opzichte van andere onzekerheidscomponenten, en 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 biasgegevens vaak niet verwaarloosbaar t.o.v. de intra-reproduceerbaarheid zoals bepaald via duplobepalingen 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 standaardonzekerheid 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)

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*

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 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:

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

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 methodevalidatie en/of eerstelijns kwaliteitscontrole). In dergelijk geval dient echter kritisch geëvalueerd te worden in hoeverre het gebruikte monster (typisch een referentiemateriaal) alle relevante bronnen van toevallige fouten in routine omstandigheden, inclusief deelbemonstering en monstervoorbehandeling, omvat. Desgevallend dienen ontbrekende onzekerheidsbronnen supplementair in rekening gebracht te worden.

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)

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:

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

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/

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.

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 biaswaarden 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. 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 rapportteergrens;
- 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 % ⁴
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 ⁵:

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

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

⁴ Conform ISO 13528 §7.7.3 passen organisatoren van interlaboratoriumtesten die het voor werkelijk aangenomen gehalte berekenen met een robuuste statistische methode, meestal nog een veiligheidsfactor 1,25 toe bij de berekening van $u(Cref)$

⁵ Deze formules staan niet expliciet vermeld in het Nordtest-rapport, maar werden opgesteld op basis van de in dit rapport opgenomen voorbeelden en commentaren

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

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

4 BIJDRAGE VAN DE MONSTERNAME AAN DE MEETONZEKERHEID

4.1 INITIËLE BEPALING

Van een erkend laboratorium voor monstername in de discipline water, wordt verwacht dat het initieel zelf een reeks experimenten uitvoert ter bepaling van de bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid. Hierbij dient gebruik gemaakt te worden van een aantal duplobemonsteringen voor de bemonsteringssituaties waarop de erkenning betrekking heeft.

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 deeldomeinen van de erkenning ten minste onderscheid gemaakt te worden tussen de volgende vier bemonsteringssituaties:

- S1: monstername aan kraan – afvalwater, oppervlaktewater, grondwater, drinkwater:
 - voor de bepaling van de bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid mogen monsternames van afvalwater, oppervlaktewater, grondwater en drinkwater gecombineerd worden à rato van het gemiddeld aantal monstername-aanvragen bij het laboratorium;
 - voor afvalwater/oppervlaktewater omvat de duplo het opnieuw spoelen van het dood volume voorafgaand aan de tweede bemonstering van elk paar;
 - voor grondwater/drinkwater omvat de duplo bij voorkeur een monstername aan twee zo dicht mogelijk bij elkaar gelegen kranen, met gebruik van het door het laboratorium meest toegepaste monsternamescenario (A, B, C, ...); [...] wanneer er slechts één kraan is, mag het tweede monster van een paar ook aan die kraan genomen worden op voorwaarde dat een redelijke tijd gelaten wordt tussen beide bemonsteringen;
 - de toepassing van monsternamescenario C bij de duplobepalingen is enkel zinvol indien er twee kranen beschikbaar zijn die een vergelijkbaar gebruik hebben (bv. twee douchekranen in een ruimte met meerdere douches); alternatief kan uitgeweken worden naar monsternamescenario B;
- S2: schepmonster – afvalwater, oppervlaktewater, grondwater, drinkwater (incl. zwembadwater):
 - voor de bepaling van de bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid mogen monsternames [...] gecombineerd worden à rato van het gemiddeld aantal monstername-aanvragen bij het laboratorium;

- binnen het deeldomein oppervlaktewater mogen de verschillende uitvoeringsopties (vanop brug, met waadpak, vanuit boot) ook gecombineerd worden à rato van het gemiddeld aantal monstername-aanvragen bij het laboratorium;

[...]

- S3: tijds- en/of debietsgebonden monstername:
 - voor de bepaling van de bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid mogen monsternames van afvalwater en oppervlaktewater gecombineerd worden à rato van het gemiddeld aantal monstername-aanvragen bij het laboratorium;
 - tijdsgebonden monstername en debietsgebonden monstername mogen eveneens gecombineerd worden à rato van het gemiddeld aantal monstername-aanvragen bij het laboratorium;
 - de monsternamelocaties dienen zodanig gekozen te worden dat elk paar bemonsteringen uitgevoerd kan worden met 2 installaties; wanneer het laboratorium over niet meer dan één installatie beschikt dient het voor de duplobemonstering gebruik te maken van een geleende of gehuurde installatie;
 - het gebruik van één debietsmeter voor beide monsters van een paar is aanvaardbaar indien de locatie niet anders toelaat;
 - elk monster van een paar betreft een monstername gedurende 24 uur; de overige paren van de initiële reeks duplo's dienen op andere locaties bemonsterd te worden;
- S4: monstername uit peilbuizen:
 - voor de bepaling van de bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid mogen monsternames van afvalwater en grondwater gecombineerd worden à rato van het gemiddeld aantal monstername-aanvragen bij het laboratorium;
 - de verschillende spoelmethodes (micropurging en klassieke methode) mogen eveneens gecombineerd worden à rato van het gemiddeld aantal aanvragen bij het laboratorium;
 - na spoelen van de peilbuis mogen achtereenvolgens beide bemonsteringen van het paar uitgevoerd worden, waarbij wel de eerste bemonstering volledig afgewerkt dient te zijn vooraleer met de tweede bemonstering gestart wordt.

Het combineren van verschillende deeldomeinen uit de erkenning binnen een bepaalde monsternamesituatie mag enkel wanneer hiervoor dezelfde analysemethode wordt toegepast. [...]

De duplomonsters van een welbepaald paar dienen steeds bekomen te zijn via dezelfde uitvoeringsoptie (bv. beide met waadpak, beide debietsgebonden, beide met micropurging).

De uitvoering van de duplobemonstering wordt beschreven in sectie 4.1.1, de uitvoering van de analyses op deze duplomonsters wordt beschreven in sectie 4.1.2 en de statistische verwerking van analyseresultaten wordt beschreven in sectie 4.1.3.

Tabel 1: te meten **voorkeur** parameters in elk van de te onderscheiden monsternamesituaties

Groep	Veldmeting	Anorganisch	Metalen	Organisch	Microbiologisch	kraan	schip	tijds- of debiets- gebonden	peilbuis	als representatief beschouwd voor:
						AW/OW/ GW/DW	AW/OW/ GW/DW	AW/OW	AW/GW	
						S1	S2	S3	S4	
						x	x		x	temperatuur, opgeloste zuurstof, vrije/gebonden chloor, afmeting zwevende stoffen , alkaliniteit, saturatie-index
						x	x	x	x	kleur, troebelingsgraad, reuk, smaak, sulfaat, nitraat, nitriet, [...] orthofosfaat, [...] fluoride, ammonium, BZV, CZV, totaal stikstof, Kjeldahlistikstof, bezinkbare stoffen, zwevende stoffen , totaal cyanide, vrij cyanide, [...] sulfide [...], oxideerbaarheid, ureum, bromaat, chloraat, chloriet
						x	x	x	x	natrium, calcium, kalium, magnesium, totale hardheid, overige metalen , (totaal) fosfor, chroom VI
						x	x		x	minerale olie GC-FID, perchloorethyleenextraheerbare (apolaire) stoffen, petroleumetherextraheerbare stoffen, TOC, fenolindex, EOX/AOX/POX, specifieke organische stoffen, chlorofyl A, kwalitatieve karakterisatie van minerale olie met GC-MS, kationische/anionische/non-ionogene oppervlakteactieve stoffen
						x	x			overige bacteriologische parameters

⁶ Een andere keuze van voorkeur parameter is toegestaan, mits de reden van deze keuze wordt gedocumenteerd.

⁷ Per monsternamesituatie, locatie en matrix is het te bekijken wat een geschikt element kan zijn uit de vermelde deelpakketten (bvb concentratie boven de rapportagegrens (RG) te verwachten). Bij twijfel kunnen er meerdere elementen voor analyse opgegeven worden.

4.1.1 UITVOERING VAN DE DUPLOBEMONSTERINGEN

Per bemonsteringssituatie (S1, S2, ...) uit de erkenning dienen ten minste 5 verschillende, representatieve bemonsteringsobjecten in duplo bemonsterd te worden, waarbij de gehalten van de te meten parameters (zie 4.1.2) boven de rapportagegrens moeten liggen. Wat de representativiteit betreft mag rekening gehouden worden met de gebruikelijke monsternamen-aanvragen bij het laboratorium. Wel dient het geheel van de experimenten de te verwachten variatie van zowel matrix als gehalten zo goed mogelijk te dekken.

De duplobemonsteringen van een bemonsteringsobject dienen, voor zover praktisch haalbaar, onafhankelijk van elkaar te worden uitgevoerd. Hieronder wordt verstaan dat het laboratorium de tweede monsternamen van een paar in de mate van het mogelijke met ander materiaal uitvoert. Het inzetten van een verschillende monsternemer voor elk van beide monsternamen van een paar is niet vereist. De monsters van een paar mogen achtereenvolgens genomen worden; wel dient voor de duplobemonstering de volledige uitvoering van de bemonstering opnieuw doorlopen te worden, tenzij hierboven anders aangegeven. Indien het laboratorium beschikt over verschillende types apparatuur, dient binnen de paren duplomonsters ook het type apparatuur gevarieerd te worden, in verhouding tot het gebruik ervan in routine.

Het totaal aantal duplobemonsteringen dient onder intra-reproduceerbaarheidsomstandigheden te worden uitgevoerd, d.w.z. gespreid over de bevoegde monsternemers en in de tijd. Voor de spreiding in de tijd geldt als richtlijn dat er per dag niet meer dan één duplo per bemonsteringssituatie (S1, S2, ...) mag worden uitgevoerd door eenzelfde monsternemer.

Zowel de monsternamen zelf als alle daaropvolgende stappen die leiden tot het verkrijgen van het laboratoriummonster (bijv. filtratie tenvelde, conservering, transport, ...) dienen uitgevoerd te worden zoals dit gebeurt bij routinematige aanvragen.

4.1.2 UIT TE VOEREN ANALYSES OP DE DUPLOMONSTERS

[...] Niet alle parameters zijn relevant voor elk type bemonstering en/of deeldomein. Om de meetinspanning/kosten te beperken, mag er geopteerd worden om slechts een beperkte selectie van parameters te laten analyseren op de duplomonsters. Bij de keuze van de minimaal te onderscheiden parameter groepen (Tabel 1) werd rekening gehouden met de verschillende eigenschappen van parameters (anorganisch - organisch – bacteriologisch - mogelijk door deeltjes beïnvloed; ...), de erkenningspakketten, de individuele erkenning van de laboratoria en de eenvoud van de meting, zonder daarbij de economische haalbaarheid uit het oog te verliezen.

In Tabel 1 wordt schematisch aangegeven met een “x” welke parameter groepen er geselecteerd kunnen worden in elk van de te onderscheiden bemonsteringssituaties.

Voor de uit te voeren analyses gelden verder volgende richtlijnen:

- Als het laboratorium dat de monsternamen uitvoert erkend is voor ten minste één analyseparameter uit een parametergroep, dienen voor die parametergroep analyses op de duplomonsters uitgevoerd te worden.
- Bij voorkeur⁶ worden de parameters uit de tweede kolom van Tabel 1 (‘Voorkeurparameter’) gemeten.

- Indien het laboratorium noch erkend, noch ISO 17025 geaccrediteerd is voor de voorkeurparameter, maar wel erkend is voor minstens één parameter waarvoor deze als representatief wordt beschouwd (laatste kolom Tabel 1), kan het ofwel de voorkeurparameter laten analyseren door het erkend laboratorium waarop onder normale omstandigheden beroep gedaan wordt, ofwel zelf de als representatief beschouwde parameter analyseren waarvoor het erkend is.
- Van laboratoria die enkel erkend zijn voor monsternamen en metingen ter plaatse wordt verwacht dat er tenminste 2 parametergroepen geselecteerd worden uit de groepen die in Tabel 1 aangeduid zijn voor de betreffende monsternamesituatie(s). In dit geval dient steeds de parametergroep voor veldmeting mee geselecteerd te worden, behalve voor bemonsteringsituatie S3. De analyse van de overige parameter(s) waarvoor het laboratorium niet erkend is, dient uitgevoerd te worden door het erkend laboratorium waarop onder normale omstandigheden beroep gedaan wordt.

Het staat het laboratorium vrij om, naast de minimaal te meten parameters, nog bijkomende parameters uit de laatste kolom van Tabel 1 te meten. [...] Het gebruik van dezelfde reeks duplomonsters voor elk van de te meten parameters is niet vereist.

Laboratoria die voor het in voege treden van deze versie van WAC/VI/A/002 de eerder vereiste gegevens verzameld hebben voor de verschillende parametergroepen in Tabel 1, mogen deze beschouwen als hun initiële dataset.

Om de invloed van de analyses op de bepaling van de bijdrage van de monsternamen aan de meetonzekerheid te minimaliseren, dienen de analyses van elk paar duplomonsters telkens in duplo en onder herhaalbaarheidsomstandigheden te worden uitgevoerd (Figuur 1). Hierbij is de ontubbeling van een laboratoriummonster in principe de eerste handeling na aankomst in het laboratorium, dus vóór een eventuele verdere monstervoorbehandeling:



Figuur 1 - grafische weergave van bemonstering en analyse bij duplobemonstering

4.1.3 BEREKENING VAN DE BIJDRAGE VAN DE MONSTERNAME AAN DE MEETONZEKERHEID

Voor onderstaande formules is ervan uitgegaan dat de variatiecoëfficiënt constant mag verondersteld worden, m.a.w. dat de spreiding groter zal zijn bij een hogere waarde van de meetgrootte; dit is het meest realistische scenario bij metingen ruim boven de bepalingsgrens.

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

Bereken de herhaalbaarheids-variatiecoëfficiënt van de analyse (CV_r) uit de duploresultaten van de $2n$ laboratoriummonsters uit n bemonsteringsobjecten:

$$CV_{r, analyse} = \sqrt{\frac{1}{4n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^2 \left(\frac{y_{i,j,1} - y_{i,j,2}}{0,5 (y_{i,j,1} + y_{i,j,2})} \right)^2} \times 100 (\%)$$

met

$CV_{r, analyse}$	herhaalbaarheids-variatiecoëfficiënt van de analyse, in %
i	aantal bemonsteringsobjecten
j	aantal laboratoriummonsters per bemonsteringsobject

Bereken de standaardonzekerheid van de monstername ($u_{rel, duplobemonstering}$) uit de gemiddelden van de duploanalyses voor de verschillende laboratoriummonsters:

$$u_{rel, duplobemonstering} = \sqrt{\frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{i,1} - y_{i,2}}{0,5 (y_{i,1} + y_{i,2})} \times 100 \right)^2 - \frac{CV_{r, analyse}^2}{2}}$$

met

$u_{rel, duplobemonstering}$	standaardonzekerheid van de monstername op basis van duplobemonsteringen, in %
$y_{i,1}$ en $y_{i,2}$	gemiddelden van de duploanalyses voor de laboratoriummonsters $i,1$ en $i,2$ van bemonsteringsobject i

Let op: wanneer onder de vierkantswortel een negatieve waarde bekomen wordt, mag $u_{rel, duplobemonstering}$ gelijkgesteld worden aan nul.

Een rekenvoorbeeld is opgenomen in bijlage 1.

In het kader van de erkenning worden van een laboratorium geen extra inspanningen verwacht om mogelijk ontbrekende factoren, zoals eventuele systematische afwijkingen bij een bepaald type monstername, te kwantificeren, op voorwaarde dat de uitgevoerde reeks duplobemonsteringen representatief is voor de dagelijkse praktijk in het laboratorium. Onder representatief wordt in dit kader verstaan dat de duplo-experimenten zowel de variatie van bemonsteringsobjecten (bv. inhomogeniteit, matrixvariatie) als uitvoering (verschillende uitvoeringsvormen en -omstandigheden) dekken en dat het afgeleverde monster bij de duplo-experimenten gelijk is aan het laboratoriummonster dat het laboratorium normaal in de dagelijkse praktijk ontvangt. Desgewenst kunnen ontbrekende factoren in rekening gebracht worden via kwadratische combinatie:

$$u_{rel, monstername} = \sqrt{u_{rel, duplobemonstering}^2 + u_{rel, supplem}^2}$$

Voor parameters die niet gemeten werden op de duplomonsters, wordt de bijdrage van de monstername aan de meetonzekerheid afgeleid uit de meetresultaten voor de meest representatieve parameter (zie Tabel 1).

4.2 BEREKENING VAN DE UITGEBREIDE ONZEKERHEID VAN MEETRESULTATEN INCLUSIEF BEMONSTERING

De uitgebreide onzekerheid van meetresultaten inclusief bemonstering kan berekend worden via kwadratische combinatie van de uitgebreide onzekerheden van de monstername en de analyse:

$$U_{rel, monstername} = k \cdot U_{rel, monstername}$$

met

$U_{rel, monstername}$	uitgebreide onzekerheid van de monstername, in %
k	dekkingsfactor; tenzij anders gevraagd door de opdrachtgever wordt een dekkingsfactor $k = 2$ gehanteerd;
$U_{rel, monstername}$	standaardonzekerheid van de monstername, in %

$$U_{rel, totaal} = \sqrt{U_{rel, monstername}^2 + U_{rel, analyse}^2}$$

met

$U_{rel, analyse}$	uitgebreide meetonzekerheid van de analyse, bekomen volgens §3 van deze WAC-methode (chemische parameters) of volgens WAC/VI/A/009 (microbiologische parameters), in %
--------------------	--

Een rekenvoorbeeld is opgenomen in bijlage 1.

Bij communicatie van de meetonzekerheid van een resultaat naar de opdrachtgever moet duidelijk aangegeven worden of deze al dan niet de bijdrage van de monstername omvat.

5 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. [...] NEN 7776:2021 *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, E Eskil, Nordtest Technical Report TR 537 *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*, Edition 4 (approved 2017-11); <http://www.nordtest.info>

BIJLAGE 1 : REKENVOORBEELD VOOR BIJDRAGE MONSTERNAME

In totaal werden 8 duplobemonsteringen aan kranen uitgevoerd, waarvan 6 voor drinkwater, 1 voor grondwater en 1 voor afvalwater; deze verhouding weerspiegelt de typische verdeling van de in routine aangevraagde monsternames bij het laboratorium.

In het kader van de erkenning dient ondermeer de parameter ijzer gemeten te worden, waarvoor volgende analyseresultaten bekomen werden:

		Ijzer (µg/l)		
		1 ^{ste} analyse	2 ^{de} analyse	gemiddeld
Locatie 1 (DW)	Laboratoriummonster 1	52	53	52,5
	Laboratoriummonster 2	44	46	45
Locatie 2 (DW)	Laboratoriummonster 1	13	12	12,5
	Laboratoriummonster 2	12	13	12,5
Locatie 3 (DW)	Laboratoriummonster 1	20	18	19
	Laboratoriummonster 2	21	20	20,5
Locatie 4 (AW)	Laboratoriummonster 1	620	650	635
	Laboratoriummonster 2	580	560	570
Locatie 5 (DW)	Laboratoriummonster 1	13	13	13
	Laboratoriummonster 2	14	13	13,5
Locatie 6 (DW)	Laboratoriummonster 1	98	110	104
	Laboratoriummonster 2	120	130	125
Locatie 7 (GW)	Laboratoriummonster 1	100	95	97,5
	Laboratoriummonster 2	80	84	82
Locatie 8 (DW)	Laboratoriummonster 1	38	36	37
	Laboratoriummonster 2	33	36	34,5

$CV_{r, analyse}$ bedraagt dan:

$$\sqrt{\frac{1}{4n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^2 \left(\frac{y_{i,j,1} - y_{i,j,2}}{0,5 (y_{i,j,1} + y_{i,j,2})} \right)^2} \times 100 (\%)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{4 \cdot 8} \left[\left(\frac{52-53}{0,5 \cdot (52+53)} \right)^2 + \left(\frac{44-46}{0,5 \cdot (44+46)} \right)^2 + \dots + \left(\frac{33-36}{0,5 \cdot (33+36)} \right)^2 \right]} \times 100$$

$$= 4,8 \%$$

$U_{rel, duplobemonstering}$ bedraagt dan:

$$\sqrt{\frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{y_{i,1} - y_{i,2}}{0,5 (y_{i,1} + y_{i,2})} \times 100 \right)^2 - \frac{CV_{r, analyse}^2}{2}} (\%)$$

$$= \sqrt{\frac{1}{2 \cdot 8} \left[\left(\frac{52,5-45}{0,5 \cdot (52,5+45)} \times 100 \right)^2 + \left(\frac{12,5-12,5}{0,5 \cdot (12,5+12,5)} \times 100 \right)^2 + \dots + \left(\frac{37-34,5}{0,5 \cdot (37+34,5)} \times 100 \right)^2 \right] - \frac{(4,8)^2}{2}}$$

$$= 7,6 \%$$

$U_{\text{rel, monstername}}$ bedraagt dan:

$$k \cdot U_{\text{rel, monstername}} (\%)$$

$$= 2 \times 7,6$$

$$= 15,2 \%$$