

MEETONZEKERHEID

1 DOEL

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

Paragraaf 5.4.6.2 van de ISO 17025 norm verplicht de laboratoria om de meetonzekerheid te kwantificeren. De verwoording is als volgt (EN ISO/IEC 17025:2005):

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

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

2 PRINCIPES

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

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

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

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

Voornamelijk om redenen van complexiteit, en vaak onmogelijkheid, om alle potentiële 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, zometert alle, onzekerheden en hun interactie immers reeds vervat, wat de bepaling van de meetonzekerheid aanzienlijk vereenvoudigt. Een belangrijke voorzorg bij deze benadering blijft dat men steeds moet nagaan of het volledige analysegebeuren en de variabiliteit van de geanalyseerde monsters adequaat gedekt zijn.

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

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

Tot de sleutelparameters voor de 'top-down' benadering behoort alleszins de 'overall, long term precision', met andere woorden de intra-reproduceerbaarheid van de methode met inbegrip van de variabiliteit van eventuele matrixeffecten. De andere sleutelparameter is de bias; in geval hiervoor niet gecorrigeerd wordt dient de bias in de meetonzekerheid verrekend te worden, in het andere geval kan de onzekerheid van de correctiefactor bijdragen tot de meetonzekerheid van het analysesresultaat.

In het geval een (referentie)methode wordt opgelegd voor het meten van een welbepaalde 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 zondig afgesproken te worden met de klant.

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

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

De meetonzekerheid dient afzonderlijk bepaald te worden voor alle hoofdmatrixes (zie CMA/6/A) in het toepassingsgebied van de analysemethode en dient opgevolgd te worden in de tijd (met behulp van gegevens van periodieke duplo-analyses, periodieke analyse van referentiemateriaal, regelmatige deelname aan interlaboratoriumtesten, ...). Voor dergelijke actualisatie wordt een minimale periodiciteit van 1x per vier jaar vooropgesteld.

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

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.

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

3.1 Methode met lineaire sommatie

3.1.1 Concept en formules

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

Als kwantitatieve maat voor de toevallige afwijkingen (of tenminste een groot gedeelte ervan) kan de intra-reproduceerbaarheidsstandaardafwijking s_{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.

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):
Na correctie voor de significante bias is de resulterende $|b|$ normaal klein ten opzichte van CV_{Rw} , en het meenemen ervan leidt 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 ringtest gegevens 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 spreiding op de bias gegevens 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} standaardafwijking op de procentuele bias gegevens, in % (zie 3.1.2.2)

Een zinvolle berekening van u_{bias} vergt voldoende bias gegevens; indien het aantal gegevens nog beperkt is, kan de methode met kwadratische sommatie meer aangewezen zijn.

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

3.1.2 Praktische werkwijze

Voor de algemene principes inzake bepaling van respectievelijk b en CV_{Rw} wordt verwezen naar CMA/6/A, meer bepaald punten 4.1 en 4.2. Uitbijters onder de analyseresultaten mogen niet verwijderd worden, tenzij om naspeurbare technische redenen (bijv. foutieve manipulatie, storing tijdens de meting, ...). 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 spreiding¹:

¹ To obtain the estimated relative standard uncertainty for single determinations, the standard deviation of the normalised differences is taken and divided by $\sqrt{2}$ to correct from a standard deviation for pairwise differences to the standard uncertainty for the single values (Eurachem/CITAC Guide (2000), p. 64)

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

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 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.

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 bij de berekening van de meetonzekerheid de hoogste waarde te gebruiken (tenzij er specifieke technische redenen zijn om dit niet te doen); het gebruik van een rekenkundig gemiddelde van CV_{Rw} -waarden is vanuit statistisch oogpunt niet correct.

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 standaard afwijking op de bias, u_{bias} wordt als volgt berekend:

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

met:

b_i (gemiddelde) bias voor materiaal i , in %
 \bar{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 geadderde 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.

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 2 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 bias gegevens uit het concentratiegebied nabij de rapporteergrens;
- indien de klant expliciet een meetonzekerheid vraagt waarin de methodebias niet is opgenomen (d.w.z. met bepaling van de bias ten opzichte van een methodegemiddelde) kunnen gecertificeerde referentiematerialen of rondzendmonster met een consensuswaarde slechts worden gebruikt voor zover bij de berekening van de gecertificeerde waarde of consensuswaarde enkel meetresultaten bekomen met dezelfde methode werden verwerkt; deze consensus waarde kan verschillen van de werkelijke waarde.

3.2 Methode met kwadratische sommatie ('Nordtest-methode')

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

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

met:

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

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

- berekening u_{bias} uit resultaten van interlaboratoriumtesten:

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

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

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

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	interlaboratorium-variatiecoëfficiënt voor de betreffende interlaboratoriumtest i
m	aantal deelnemers aan de betreffende interlaboratoriumtest i

In functie van de representativiteit kan ofwel geopteerd worden voor een 'worst case' CV_R ofwel kan een gemiddelde interlaboratorium-variatiecoëfficiënt voor de betreffende interlaboratoriumtesten als volgt worden berekend:

$$u(Cref)_{\text{gemiddeld}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{CV_{R,i}}{\sqrt{m_i}}}{n}$$

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

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

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

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
u(Cref, spike)	standaardonzekerheid geassocieerd met de gebruikte standaardoplossing

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:

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

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

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}	juiste concentratie van parameter x in CRM
u(Cref)	standaardonzekerheid geassocieerd met het gecertificeerde gehalte van de onderzochte monsters, uitgedrukt in %; kan geschat worden door het 95% confidentie interval, uitgedrukt als ±, te delen door 1.96

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

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

4 REFERENTIES

- ISO GUM (1995); Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM); first edition; NBN-X-40-001
- Eurachem/CITAC Guide (2000); Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (QUAM); second edition; <http://www.eurachem.org/>
- Nordtest Technical Report TR 537; Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories; Edition 2 (approved 2004-02); <http://www.nordtest.org/>
- 2e Ontw NEN 7779:2006; Milieu - Meetonzekerheid
- Eurolab Technical Report No. 1/2007; Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation; <http://www.eurolab.org/>

5 UITGEWERKTE VOORBEELDEN

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

5.1 EOX in bodem

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

distributie	gehalte (mg/kg ds)	bias (%)	u(Cref) (%)
AARDE 03/2007 bodem	29	-15	4,0
AARDE 03/2006 bodem	21	4	2,8
AARDE 03/0005 bodem	9,6	15	3,0
AARDE 03/2004 bodem	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 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} (%)	12,9	(ringtestresultaten)
U (%)	44	$(U = b + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2})$

- meetonzekerheid zonder methodebias:

b (%)	- 0,5	(gemiddelde uit ringtestresultaten, d.i. $[-15+4+15-6]/4$)
CV _{Rw} (%)	6,5	(controlemonster)
u _{bias} (%)	12,9	(ringtestresultaten)
U (%)	30	$(U = b + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2})$

Berekening meetonzekerheid via Nordtest-methode:

u_{bias} uit ringtesten:

RMS bias (%)	11,2	$(RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}})$
u(Cref) (%)	3,3	$(u(Cref) = \frac{CV_R}{\sqrt{m}})$; rekenkundig gemiddelde van de 4 u(Cref) waarden)

u_{bias} (%) :	11,7	$(u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2})$
u_{bias} uit terugvindingsdata:		
u_{bias} (%) :	15,8	$(u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(spiking)^2 + u(Cref, spike)^2})$ = RMS_{bias} , daar overige termen te verwaarlozen zijn; 'worst case' uit waarden voor resp. controlemonster en methodevalidatie)
u_{Rw} controlemonster (%) :	6,5	
--> U (%) :	34	$(U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2})$, met u_{bias} 'worst case', d.i. uit terugvindingsdata)

5.2 PCB 118 in afvalolie

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

distributie	gehalte (µg/kg)	bias (%)	u(Cref) (%)
AARDE 03/2007 olie	606	-2	1,5
AARDE 03/2005 olie *	334	-22	13,3
AARDE 09/2004 olie	877	-8	4,5 (geschat)

* 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 (%)	- 3,9	$([-2-8-1.6]/3)$
u_{bias} (%) :	3,6	$(u_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (b_i - \bar{b})^2}{n-1}})$

- verdere berekening U:

b (%)	- 3,9	(combinatie biasgegevens)
CV_{Rw} (%)	8,7	(controlemonster)
u_{bias} (%)	3,6	(combinatie biasgegevens)
U (%)	23	$(U = b + 2\sqrt{(CV_{Rw})^2 + (u_{bias})^2})$

Berekening meetonzekerheid via Nordtest-methode:

u_{bias} uit ringtesten:

RMSbias (%):	5,8	$(RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}})$
u(Cref) (%):	3,0	$(u(Cref) = \frac{CV_R}{\sqrt{m}})$; rekenkundig gemiddelde van de 2 bruikbare u(Cref) waarden)
u _{bias} (%)	6,6	$(u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2})$
u _{bias} uit CRM:		
u _{bias} (%)	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	22	$(U = 2u = 2\sqrt{u_{bias}^2 + u(R_w)^2})$, met u _{bias} 'worst case' (opm.: eigenlijk nog te gering aantal ringtestresultaten)

5.3 PFOS in afvalwater

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

distributie	gehalte (µg/l)	bias (%)	u(Cref) (%)
ISO TC147 - afvalwater *	53,1	43	17,0
ISO TC147 - rivierwater *	0,509	76	12,6

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

- terugvindingsdata uit methodevalidatie:

type	gehalte (µg/l)	terugvinding (%)
gespiket AW (2x5 monsters)	10	96,9 **
gespiket AW (2x5 monsters)	0,2	(67,1) ***
na elim 1 uitbijter		64,2

** bias per monster: resp. -9, -12, -4, 5, 6, -15, -3, -3, -1, 5 %

*** bias per monster: resp. -7 (uitbijter), -34, -33, -26, -25, -39, -47, -42, -43, -33 %

- controlemonster:

type	gehalte (µg/l)	terugvinding (%)	CV (%)
controlemonster (mineraalwater met spike, n=6)	10	90,3	17,0

- intra-reproduceerbaarheidsdata uit methodevalidatie:

type	gehalte (µg/l)	CV(Rw) (%)
duplo's gespiket AW (5 monsters)	10	4,2

5.4 As, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn in bodem

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

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

met

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

m : aantal deelnemers

- controlemonster (gecertificeerd referentiemateriaal):

Element	type	x _{CRM} (mg/kg)	u(Cref) (%)	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

met

x_{CRM} in mg/kg juiste concentratie van parameter x in CRM
 u(Cref) 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

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

|b| in % gemiddelde bias van controlemonster + ringtesten

CV_{Rw} in % duplo analyse reële monsters

u_{bias} in % standaard afwijking op de procentuele biasgegevens uit controlemonster + ringtestresultaten

element	b (%)	CV _{Rw} (%)	u _{bias} (%)	U (%)
Arseen	4,7	8,7	8,9	30
Cadmium	1,9	4,6	2,7	13
Chroom	1,6	11	16	42
Koper	0,8	12	4,6	27
Lood	0,2	11	3,1	22
Nikkel	0,1	7,1	6,4	19
Zink	0,5	7,5	4,2	18

- meetonzekerheid met inbegrip van biasgegevens uit ringtesten:

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

|b| in % gemiddelde bias uit ringtestresultaten

CV_{Rw} in % duplo analyse reële monsters

u_{bias} in % standaard afwijking op de procentuele biasgegevens uit ringtestresultaten

element	b (%)	CV _{Rw} (%)	u _{bias} (%)	U (%)
Arseen	7,4	8,7	7,5	30
Cadmium	1,2	4,6	2,8	12
Chroom	6,0	11	15	44
Koper	1,8	12	4,6	28
Lood	1,6	11	0,7	23
Nikkel	1,6	7,1	6,3	21
Zink	1,2	7,5	1,9	17

Berekening meetonzekerheid via Nordtest-methode:

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

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

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

$$u(Cref)_{gemiddeld} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{CV_{R,i}}{\sqrt{m_i}}}{n}$$

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

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

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

Als voorbeeld worden de gegevens voor het element arseen ingevuld.

u_{bias}

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

$$u_{bias} = \sqrt{9,9^2 + 2,5^2} = 10\%$$

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

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

U_{Rw} Uit duplo analyses van reële monsters i.e. CV_{Rw} = 8.7%

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

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

5.5 Vochtgehalte, geleidbaarheid, totale N en ammonium-N in compost

Beschikbare gegevens:

- ringtesten:

element	distributie	conc. (mg/kg)	bias (%)	u(Cref) (%)
Vochtgehalte	Aarde 03/2004	44,4	-2,7	0,5
	Aarde 03/2005	49,6	-2,0	0,3
	Aarde 03/2006	43,3	0,2	0,5
	Aarde 03/2007	35,2	-1,6	0,6
Geleidbaarheid	Aarde 03/2004	2355	-0,2	1,0
	Aarde 03/2005	1616	0	1,5
	Aarde 03/2006	1974	6,4	1,5
	Aarde 03/2007	2963	1,9	2,3
Totale N	Aarde 03/2005	0,91	5,3	0,9
	Aarde 03/2006	0,93	9,7	3,0
	Aarde 03/2007	1,25	-7,2	2,0
NH4-N	Aarde 03/2004	310	2,9	3,6
	Aarde 03/2005	133	3,8	3,0
	Aarde 03/2006	224	8,9	4,2
	Aarde 03/2007	511	-2,0	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:

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

|b| in % gemiddelde bias uit ringtestresultaten

CV_{Rw} in % duplo analyse reële monstersu_{bias} in % Standaard afwijking op de procentuele biasgegevens uit ringtestresultaten

element	b (%)	CV _{Rw} (%)	u _{bias} (%)	U (%)
Vochtgehalte	1,5	0,9	1,2	4,5
Geleidbaarheid	2,0	2,2	3,1	9,5
Totale N	2,6	5,1	8,8	23
NH4-N	3,4	2,8	4,5	14

Berekening meetonzekerheid via Nordtest-methode:

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

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

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

$$u(Cref)_{\text{gemiddeld}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{CV_{R,i}}{\sqrt{m_i}}}{n}$$

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

element	RMS _{bias} (%)	$u(Cref)_{\text{gemidd.}}$ (%)	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	8,6
Totale N	7,6	2,0	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: $u_{\text{bias}} = \sqrt{RMS_{\text{bias}}^2 + u(Cref)^2}$

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

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

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

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