

## Overzicht opmerkingen CMA/ 6/B (versie december 2007) - Meetonzekerheid

### Labo 1

Op pagina 7/17 zou best achter de uitleg voor  $u$  (spiking) en  $u$  (Cref, spike) staan dat dit uitgedrukt dient te worden in %.

VITO : CMA wordt overeenkomstig aangepast

Verder zou ik graag weten of je de  $u$  bias ( via kwadratische sommatie ) mag combineren, ik bedoel uit ringtesten en uit addities en uit CRM's of moet je daar ook de worst case pakken zoals gezegd voor de CV Rw in punt 3.1.2.1.

VITO :  $U_{bias}$  combineren is in Nordtest aanpak niet voorzien, daarom wordt in CMA procedure aanbevolen keuze te doen op basis van expert judgement of worst case (§ 3.2).

*“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’  $u_{bias}$ .”*

Het was een principiële keuze om de Nordtest formules niet aan te passen.

In het praktijkvoorbeeld van 5.1 met lineaire sommatie is de  $u$  bias beperkt tot deze van de ringonderzoeken , de rendementen na additie worden niet mee in rekening gebracht, komt dat omdat het hier niet over CRM's gaat?

VITO : In het geval van dit EOX-voorbeeld krijgen we een situatie waar de biasgegevens niet zomaar op een hoop mogen gegooid worden, omdat de bias sterk verschilt al naargelang je ringtesten bekijkt (= zonder methodebias) of additie-experimenten (= met inbegrip van methodebias). Bij de berekening van  $u$  bias wordt die redenering doorgetrokken (als data niet vergelijkbaar zijn mag je ze niet "poolen").

Bij de berekening van de "meetonzekerheid zonder methodebias" (2de puntje bij lineaire sommatie) is  $u$  bias beperkt tot de ringtestresultaten, omdat de bias zelf op basis hiervan berekend is.

Om consequent te zijn bij de berekening van de "meetonzekerheid met inbegrip van methodebias" (1ste puntje bij lineaire sommatie) wordt het voorbeeld in CMA aangepast (berekening  $u$  bias uit de gebruikte biaswaarden, nl. de 2 waarden van resp. controlemonster en methodevalidatie, ook al is berekening uit 2 waarden weinig zinvol en liggen beide waarden dicht bijeen).

In het voorbeeld van 5.3 is er een onderscheid gemaakt in het concentratieniveau ( hoog en laag). Er wordt eenzelfde tijdsfactor gebruikt voor hoog en laag bij de berekening van gecombineerde CV gegevens met lineaire sommatie ( CV% 17% voor conc. 10  $\mu\text{g/l}$ ).

Is dit omdat je geen gegevens hebt voor het lage niveau en dat je veronderstelt dat voor het lage niveau deze bijdrage minstens zo groot zou zijn ?

VITO : De veronderstelling is terecht. Volgende opmerking wordt in CMA toegevoegd: “indien er ook lange-termijnsgegevens van een controlemonster met gehalte rond 1  $\mu\text{g/l}$  beschikbaar zouden geweest zijn, ware het beter om  $u_{sup}$  voor het laag gebied hieruit af te leiden in plaats van de waarde voor het hoog gebied over te nemen.”

## Labo 2

Zoals gisteren vermeld op de vergadering kan de meetonzekerheid van een methode niet weergegeven worden naast een resultaat, daar de klant dit teveel zou verwarren met een tolerantie op een resultaat. Dan is de paragraaf op pag. 2 onderaan volledig verkeerd weergegeven.

VITO : CMA wordt als volgt verduidelijkt: *“Bij rapportering van de meetonzekerheid dient steeds de uitgebreide meetonzekerheid...”*

## Labo 3

De formules voor berekening van de bias komen uit Nordtest. Ik stel me hierbij de vraag waarom in geval van CRM niet met RMS wordt gewerkt terwijl dit bij interlaboratoriumtesten en spikes wel het geval is.

VITO : dit is inderdaad niet voorzien in Nordtest. Het was een principiële keuze om de Nordtest formules niet aan te passen.

Voor de berekening van de meetonzekerheid zijn er 2 methodes opgenomen. Kan er niet gestreefd worden naar 1 methode. Er kan toch ev. met een uitdoofscenario worden gewerkt waarbij er bvb 2 jaar tijd wordt gegeven om over te schakelen. Argumenten pro voor U via bias met RMS :

- o Gebaseerd op een officieel europees erkend document (waaruit komt huidige methode?)
- o Ook vanuit de voeding (FAVV) zal iedereen deze methode gaan toepassen (uniformisatie is altijd positief).

VITO: dit labo heeft voorkeur voor kwadratische sommatie

## Labo 4

De eerste methode is het meest overzichtelijk.

De tweede (Nordtest) wat minder duidelijk maar houdt ook rekening met de onzekerheid van een ringtest als dusdanig. Al bij al heeft een labo daar weinig vat op en daar zijn we zo geen liefhebber van.

De vraag is eigenlijk of twee methodes wel nodig zijn, gezien de mogelijkheid om dan weer te kiezen en de auditoren hebben naar onze ervaring graag iets exacts.

VITO : dit labo heft voorkeur voor lineaire sommatie

## Labo 5

De procedure is goed en duidelijk uitgewerkt maar de 2 werkwijzen leveren een verschillend resultaat op en dit zou aanleiding kunnen geven tot discussies (klant, auditor,...). Het is zeker nuttig beide berekeningen te beschrijven maar toch zou één van beide methodes opgelegd moeten worden voor alle labo's. Bij nazicht van enkele voorbeelden hier intern blijkt dat voor een hoge meetonzekerheid het resultaat bekomen met de kwadratische methode kleiner is dan met de lineaire. Voor een lage meetonzekerheid net andersom.

VITO : door uitbreiding/aanpassing van de vroegere formule van lineaire sommatie is er een grotere vergelijkbaarheid met de Nordtest aanpak, echter expert judgement en voldoende data zijn essentieel om tot vergelijkbaarheid te komen.

Is het niet mogelijk om een consensus te bereiken tussen de auditoren inzake de keuze van de berekeningswijze ? Het zou immers zonde zijn dat een labo tijd en moeite besteedt aan de berekeningen en bij een audit of een wissel van auditteam de andere werkwijze dient te volgen . Mijn persoonlijke voorkeur gaat uit naar de kwadratische werkwijze (rekenwerk , gebruik Nordtest report met duidelijke voorbeelden).

VITO : dit labo heeft voorkeur voor kwadratische sommatie

Is het ook mogelijk om de meetonzekerheid af te leiden uit ringtesten indien uiteraard goed gescoord wordt bij deelnames en de frequentie voldoende hoog is (zie Nordtest report TR537) ?

VITO : in doel van de CMA procedure wordt vermeld “*Deze procedure bevat richtlijnen om de meetonzekerheid binnen een laboratorium bij kwantitatieve (fysico-)chemische analyses van water, bodem, afval, ... te berekenen*” Gebruik van interlaboratorium performantie voor afleiden van de meetonzekerheid is op dit moment niet voorzien.

## Labo 6

Vorige week hebben wij telefonisch contact gehad over de ontwikkeling van het document CMA/6/B 'Meetonzekerheid'. Dit document is mede gebaseerd op NEN 7779 'Milieu - Meetonzekerheid' en enkele Nederlandse bedrijven die werkzaamheden uitvoeren in Vlaanderen zijn bij de ontwikkeling van beide documenten betrokken. Commentaar op CMA/6/B van Nederlandse deskundigen wordt dan ook via deze kanalen ingebracht.

In eerste instantie heb ik contact opgenomen met dhr. Luc DeBaene (OVAM). Hij heeft mij uitgelegd dat dit CMA document alleen in Vlaanderen van toepassing is en dat het inhoudelijke werk door VITO wordt uitgevoerd. Via deze weg ben ik bij u terecht gekomen.

NEN en het Nederlandse bedrijfsleven zouden vanzelfsprekend graag zien dat de in België, en met name de in Vlaanderen gebruikte documenten overeenkomen met de vaak al bestaande Nederlandse werkwijzen beschreven in normen (NEN). Natuurlijk is dit niet altijd mogelijk, maar ik kan mij voorstellen dat dit ook voor Vlaanderen handig kan zijn, omdat jullie niet zelf een document hoeven op te stellen.

Ik had al gemeld dat Nederland ook werkt aan NEN 6603 'Controlekaarten'. Misschien is dit een onderwerp waarbij de Nederlandse ideeën ook gelden voor Vlaanderen zodat jullie dit niet zelf hoeven te ontwikkelen?

In theorie is het zelfs mogelijk dat een Belgisch vertegenwoordiger deelneemt aan de Nederlandse normontwikkeling (mits de vertegenwoordigde organisatie hier daadwerkelijk belang bij heeft) en dat de Belgische accreditatie organisatie toetst op basis van een Nederlandse norm.

Om bovenstaande reden lijkt het mij erg nuttig om een soort informatie-uitwisseling tussen VITO en NEN op het vlak van de statistische methoden op te zetten. Als we van

elkaars activiteiten op de hoogte zijn dan kan dit dubbel werk voorkomen. Ik ben benieuwd hoe jij hier over denkt.

NEN 7779 is inmiddels internationaal ingebracht in ISO/TC 147 'Water quality'/SC 2 'Physical, chemical and biochemical methods' /WG 48 'Precision and accuracy'. Deze werkgroep wordt door DIN (Duitsland) ondersteund, maar toch is veel van de Nederlandse norm overgenomen.

PS. De definitieve versie van NEN 7779 is vanaf 15 april 2008 bij NEN te bestellen.

VITO : internationale ontwikkelingen worden opgevolgd; voorgesteld wordt om § 3 van CMA als volgt aan te passen: “Andere dan de twee hieronder uitgewerkte methoden zijn eveneens aanvaardbaar, voor zover aan elk van onderstaande voorwaarden voldaan is:

- de methode is in voldoende detail vastgelegd in een internationale of nationale standaard (bijv. NEN 7779, ...);
- het betrokken laboratorium of een overkoepelende organisatie (normalisatie-commissie, ...) heeft aangetoond dat voor de praktijkvoorbeelden in CMA/6/B en de in de betreffende standaard gelijkaardige meetonzekerheden worden bekomen via de alternatieve methode als via één van de in CMA/6/B uitgewerkte methoden.

## Labo 7

Ik neem aan dat voor het individueel laboratorium 'slechte' ringtestresultaten ook meegenomen dienen te worden in de berekening van de meetonzekerheid, "tenzij om naspeurbare technische redenen (bijv. foutieve manipulatie, storing tijdens de meting, rekenfout...)".

VITO : correct, principieel hebben wij weliswaar geen bezwaar tegen statistische methoden voor uitschieters maar dan moet men voldoende data hebben.

CMA § 3.1.2 wordt aangepast : “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”.

Voorbeeld 5.2 (PCB's): ringtest met  $u(C_{ref})$  13,3% werd niet in rekening gebracht: ik veronderstel dat hier geen criterium voor mogelijk is en dat dit volgens 'expert judgement' dient te gebeuren ?

VITO : correct

Het is voor mij onvoldoende duidelijk wanneer een meetonzekerheid met methodebias en wanneer een meetonzekerheid zonder methodebias dient gerapporteerd te worden. Ik haal uit de tekst dat het eigenlijk wordt verondersteld mét methodebias te zijn (einde p. 5, laatste paragraaf 3.1). Anderzijds als er geen CRM is, en er is een duidelijk voorgeschreven procedure (b.v. als volgens CMA 1 techniek toegelaten is) zodat er enkel interlaboratoriumtesten zijn met 1 methode, dan heb je dus geen informatie over de methodebias. Additie-experimenten kunnen deze informatie wel bijkomend aanbieden en dit wordt ook duidelijk gemaakt in voorbeeld 5.1 (EOX). Ik veronderstel dat in het geval van dit voorbeeld 5.1 er standaard de meetonzekerheid van 44 % dient gerapporteerd te worden (ttz met methodebias) ? Deze 'verplichting' komt onvoldoende tot uiting in de

procedure en kan leiden tot willekeur in het rapporteren van meetonzekerheden, en dit net bij die "moeilijke gevallen". Vraag is ook in hoeverre additie-experimenten vereist/geëist worden, want de juistheid kan in principe uit ringtesten gehaald worden. Men zou b.v. additie-experimenten kunnen eisen als uit info van ringtesten geen methodebias in rekening mee wordt gebracht. Dan kan men steeds met meetonzekerheid de meetonzekerheid mét methodebias bedoelen.

**VITO : methodevalidatie houdt de bepaling in van de bias/juistheid (traceerbaarheid), principieel is in het huidig CMA document in de berekening van de meetonzekerheid de methodebias opgenomen tenzij op expliciete vraag klant. Zie § 3.1.2.2**

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

- 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.”*

Ik vind de procedure een heel nuttig instrument en het is duidelijk dat door meer in detail te gaan betreffende de bias er een correcter beeld van de meetonzekerheid wordt gegeven. Het vele werk dat in de voorbeelden is gegaan, toont een aantal verschillende mogelijkheden zoals die zich in de praktijk voordoen. Ik ga er alvast mee aan de slag...