

# Meetonzekerheid algemeen

- GUM-methode  
(ISO GUM, 1995)  
Eurachem/Citac guide  
(QUAM:2000)
- $|\text{BIAS } (\%)| + 2 \text{ CV}_{\text{tot}} (\%)$   
(met  $\text{CV}_{\text{tot}} = \sqrt{(\text{CV}_{\text{R}})^2 + (\text{CV}_{\text{sup,i}})^2}$  )  
opgesteld voor  
analysemethoden  
(cfr. ontwerp  
compendiummethode  
CMA/5/B-augustus 2004)

# Meetonzekerheid continue metingen

Onzekerheidsbijdragen op te splitsen in:

- Onzekerheid ten gevolge van bemonstering
- Onzekerheid ten gevolge van monitoren (analyse)
- Omrekening naar eindresultaat: foutenpropagatieregels

# Onzekerheid ten gevolge van de bemonstering

⇒ Bemonstering = belangrijk(st)e bron van onzekerheid

⇒ Voor verschillende parameters moet een inschatting gemaakt worden van mogelijke factoren en hun relatieve bijdrage vanuit literatuur (bv VDI 4219 Entwurf, nieuwe CEN normen)

⇒ Gecombineerde relatieve standaard-onzekerheid

bemonstering:

$$\frac{u(x_b)}{x_b} = \sqrt{\left(\frac{u(x_{1b})}{x_{1b}}\right)^2 + \left(\frac{u(x_{2b})}{x_{2b}}\right)^2 + \dots + \left(\frac{u(x_{nb})}{x_{nb}}\right)^2}$$

# Onzekerheid ten gevolge van monitor (analyse)

⇒ Uit controlekaart halen

⇒ bijvoorbeeld: gem  $\pm$  s =  
(98,7  $\pm$  1,2) ppm CO

⇒  $CV_R = 1,2 \%$  ( $CV_R = \frac{s}{x} \times 100$ )

⇒ “relatieve standaard onzekerheid” monitor

$$\frac{u(x_m)}{x_m} = 0,012$$

$$\text{met } \frac{u(x_m)}{x_m} = \frac{CV(\%)}{100}$$

# Gecombineerde onzekerheid bemonstering en monitor

⇒ Combinatie van relatieve  
standaard-onzekerheden  
bemonstering/monitor:

$$\frac{u(x_{bm})}{x_{bm}} = \sqrt{\left(\frac{u(x_b)}{x_b}\right)^2 + \left(\frac{u(x_m)}{x_m}\right)^2}$$

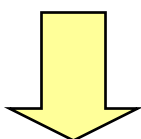
$$\text{Stel } \frac{u(x_b)}{x_b} = 0,032 \text{ (3,2\%)}$$

$$\frac{u(x_m)}{x_m} = 0,012 \text{ (1,2\%)}$$

$$\Rightarrow \frac{u(x_{bm})}{x_{bm}} = \sqrt{0,032^2 + 0,012^2} = 0,034 \text{ (3,4\%)}$$

# Omrekening naar eindresultaat: foutenpropagatie

relatieve standaardonzekerheid  
(bemonstering + monitor) op de  
concentratie in ppm (bv 3,4%)



relatieve standaardonzekerheid  
op eindconcentratie  
(bv conc. uitgedrukt in  
 $\text{mg}/\text{Nm}^3$  dr bij ref.  $\text{O}_2$  gehalte

# Omrekening naar eindresultaat: foutenpropagatie

Algemene regel voor  
foutenpropagatie:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$\Rightarrow u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)$$

# Foutenpropagatieregels

A, B en C zijn onafhankelijke veranderlijken

a, b en n zijn foutloze constanten

Betrekking tussen Z en A, B, C	Betrekking tussen $\Delta Z$ en $\Delta A, \Delta B, \Delta C$
$Z = a.A$	$\Delta Z = a.\Delta A$
$Z = A + B$ $Z = A - B$	$(\Delta Z)^2 = (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2$
$Z = a.A - b.B$	$(\Delta Z)^2 = (a.\Delta A)^2 + (b.\Delta B)^2$
$Z = A + B - C$	$(\Delta Z)^2 = (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2 + (\Delta C)^2$
$Z = n + A + b.B$	$(\Delta Z)^2 = (\Delta A)^2 + (b.\Delta B)^2$
$Z = A . B$ $Z = A/B$ $Z = a.A . B$	$(\delta Z)^2 = (\delta A)^2 + (\delta B)^2$
$Z = A . B/C$	$(\delta Z)^2 = (\delta A)^2 + (\delta B)^2 + (\delta C)^2$
$Z = A^n$	$\delta Z = n. (\delta A)$
$Z = A^2 - B^2$	$(\delta Z)^2 = (4/Z^2) [(A.\Delta A)^2 + (B.\Delta B)^2]$
$Z = \ln A$	$\Delta Z = \delta A$
$Z = e^A$	$\delta Z = \Delta A$
$Z = \sin A$	$\Delta Z = \cos A . \Delta A$

Andere schrijfwijze absolute en relatieve fout :

$$\Delta Z = u(Z)$$

$$\delta Z = u(Z)/Z$$



# Omrekening naar eindresultaat: voorbeeld foutenpropagatie (CO)

Symbol	Beschrijving	Waarde x	Standaard-onzekerheid u(x)	Relatieve standaard-onzekerheid $u(x)/x$
C1	Concentratie in ppm	209	7	0,034
Mw	Molair gewicht	28		
Mv	Molair volume	22,4		
C2	Concentratie in mg/Nm <sup>3</sup>	261	9	0,034
t	Gemiddelde temperatuur koeler	4,0	$3,0/\sqrt{3}$	43
P <sub>kanaal</sub>	Absolute druk in gaskanaal	1030	$10/\sqrt{3}$	0,006
%H <sub>2</sub> O	Watergehalte in gasstroom na de koeler	0,78	0,10	0,12
C3	Concentratie in mg/Nm <sup>3</sup> dr	263	9	0,034
O <sub>2</sub> %	Zuurstofpercentage	14,30	0,10	0,007
O <sub>2</sub> ref	Referentie zuurstofgehalte	11		
C4	Concentratie bij een O <sub>2</sub> -ref. gehalte in mg/Nm <sup>3</sup> dr	393	15	<b>0,037</b>

Opm= u(x) heeft dezelfde eenheid als x

## Omrekening van CO-concentratie in ppm naar mg/Nm<sup>3</sup>

### Formule

$$C2 \text{ (mg/Nm}^3\text{)} = C1 \text{ (ppm)} \times \frac{Mw}{Mv} = C1 \text{ (ppm)} \times \frac{28}{22,4}$$

### Foutberekening met foutenpropagatieregels product/deling

$$\frac{u(C2_{\text{mg/Nm}^3})}{C2_{\text{mg/Nm}^3}} = \sqrt{\left(\frac{u(C1_{\text{ppm}})}{C1_{\text{ppm}}}\right)^2 + \left(\frac{u(Mv)}{Mv}\right)^2 + \left(\frac{u(Mw)}{Mw}\right)^2}$$
$$\approx \frac{u(C1_{\text{ppm}})}{C1_{\text{ppm}}} = 0,034 \text{ (3,4\%)}$$

# Omrekening naar CO-concentratie in mg/Nm<sup>3</sup>droog

## Formule

$$C3 \text{ (mg/Nm}^3\text{ dr)} = C2 \text{ (mg/Nm}^3\text{)} \times \frac{100}{100 - \%H_2O}$$

## Foutberekening met foutenpropagatieregels product/deling

$$\begin{aligned} \frac{u(C3_{\text{mg/Nm}^3\text{ dr}})}{C3_{\text{mg/Nm}^3\text{ dr}}} &= \sqrt{\left(\frac{u(C2_{\text{mg/Nm}^3})}{C2_{\text{mg/Nm}^3}}\right)^2 + \left(\frac{u\left(\frac{100}{100 - \%H_2O}\right)}{\frac{100}{100 - \%H_2O}}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left(\frac{u(C2_{\text{mg/Nm}^3})}{C2_{\text{mg/Nm}^3}}\right)^2 + \left(\frac{u(\%H_2O)}{100 - \%H_2O}\right)^2} \\ &= \sqrt{(0,034)^2 + \left(\frac{0,10}{100 - 0,78}\right)^2} = 0,034 \end{aligned}$$

## Berekening fout op het resterend watergehalte na de koeler: $u(\%H_2O)$

### Formules

$$\%H_2O \text{ bij temp. koeler} = \frac{p_w}{p_{\text{kanaal}}} \times 100$$

$$\log p_w = 8,19621 - \frac{1730,63}{233,426 + t_{\text{koeler}}}$$

$$\Rightarrow p_w = 10^{8,19621 - \frac{1730,63}{233,426 + t_{\text{koeler}}}}$$

In ons voorbeeld: bij 4°C en 1030 mbar is nog 0,78% H<sub>2</sub>O absoluut aanwezig in de gasstroom naar de monitoren

### Foutberekening met foutenpropagatieregels

$$u^2(p_w) = \left( \frac{\partial f}{\partial t_{\text{koeler}}} \right)^2 \cdot u^2(t_{\text{koeler}})$$

$$\left( a^{f(x)} \right)' = a^{f(x)} \cdot \ln a \cdot f'(x)$$

## Berekening fout op het resterend watergehalte na de koeler: $u(\%H_2O)$

$$u(pw) = \left( \frac{\partial f}{\partial t_{\text{koeler}}} \right) \cdot u(t_{\text{koeler}})$$

$$u(pw) = pw \times \ln 10 \times \left( 8,19621 - \frac{1730,63}{233,426 + t_{\text{koel}}} \right) \times u(t_{\text{koel}})$$

$$\frac{u(pw)}{pw} = \ln 10 \times \frac{1730,63}{(233,426 + t_{\text{koeler}})^2} \times u(t_{\text{koel}})$$

$$\frac{u(pw)}{pw} = \ln 10 \times \frac{1730,63}{(233,426 + 4)^2} \times \frac{3}{\sqrt{3}} = 0,12$$

$$\frac{u(\%H_2O)}{\%H_2O} = \sqrt{\left( \frac{u(pw)}{pw} \right)^2 + \left( \frac{u(p_{\text{kanaal}})}{p_{\text{kanaal}}} \right)^2}$$

$$\frac{u(\%H_2O)}{\%H_2O} = \sqrt{0,12^2 + 0,006^2} = 0,12 \text{ (12\%)}$$

indien  $\%H_2O = 0,78$

$$\Rightarrow u(\%H_2O) = 0,12 \times 0,78 = 0,10\% H_2O$$

## Omrekening van CO-concentratie in mg/Nm<sup>3</sup>dr bij een ref.O<sub>2</sub> gehalte

### Formule

$$\begin{aligned} & C4 \text{ (mg/Nm}^3\text{dr bij 11\% O}_2\text{)} \\ & = C3 \text{ (mg/Nm}^3\text{dr)} \times \frac{21-11}{21 - \text{O}_2 \text{ gemeten}} \end{aligned}$$

### Foutberekening met foutenpropagatieregels product/deling

$$\begin{aligned} \frac{u(C4)}{C4} &= \sqrt{\left(\frac{u(21-11)}{21-11}\right)^2 + \left(\frac{u(21 - \text{O}_2 \text{ gem})}{21 - \text{O}_2 \text{ gem}}\right)^2 + \left(\frac{u(C3)}{C3}\right)^2} \\ &= \sqrt{0^2 + \left(\frac{u(\text{O}_2 \text{ gem})}{21 - \text{O}_2 \text{ gem}}\right)^2 + 0,034^2} \\ &= \sqrt{0^2 + \left(\frac{0,10}{21-14,3}\right)^2 + 0,034^2} = 0,037 \end{aligned}$$

# Omrekening naar eindresultaat: voorbeeld foutenpropagatie

Uitgebreide meetonzekerheid  
op gerapporteerde concentratie:

$$U = |\text{bias}| + 2 \times \frac{u(x)}{x} \times 100$$

Bias (%): uit ringtesten van laatste jaren

$u(x)/x$ : relatieve standaardonzekerheid op gerapporteerde  
CO-concentratie uit foutenpropagatie

In het voorbeeld uit de tabel:

$$= |-3,9\%| + 2 \times 3,7\% = 11\%$$

# Meetonzekerheid natchemische bepaling (voorbeeld: HCl-meting)

Formule:

$$C_{\text{HCl(g)}} = \frac{m_{\text{HCl}}}{V_{\text{n,dr}}} = \frac{C_{\text{HCl(vl)}} \times V_{\text{abs}}}{V_{\text{n,dr}}}$$

Foutenpropagatie toegepast op formule:

$$\frac{u(C_{\text{HCl(g)}})}{C_{\text{HCl(g)}}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{HCl(vl)}})}{C_{\text{HCl(vl)}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{n,dr}})}{V_{\text{n,dr}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{abs}})}{V_{\text{abs}}}\right)^2}$$

“analyse”
“gasvolume”
“volume  
absorptie-  
vloeistof”

Kwantificatie standaardonzekerheid analyse:

$$\frac{u(C_{\text{HCl(vl)}})}{C_{\text{HCl(vl)}}} \Rightarrow \begin{array}{l} \text{Uit controlekaart analyse} \\ \text{Evaluatie: dekt dit alles ?} \end{array}$$



# Meetonzekerheid natchemische bepaling (voorbeeld: HCl-meting)

Kwantificatie standaardonzekerheid volume:

$$\frac{u(V_{n,dr})}{V_{n,dr}} = \sqrt{\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(T)}{T}\right)^2 + \left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(x_b)}{x_b}\right)^2}$$

$\frac{u(V)}{V} \Rightarrow$  CV (%) herhaalmetingen met gasteller  
(of tolerantie/ $\sqrt{3}$  uit kalibratie ?)

$\frac{u(T)}{T}, \frac{u(p)}{p} \Rightarrow$  Gegevens kalibratie of leverancier

$\frac{u(x_b)}{x_b} \Rightarrow$  bemonsteringsfouten gasvolume (labo)

niet inbegrepen in bias

$\Rightarrow$  lek, onvolledige droging zijn in principe

in bias inbegrepen

$\Rightarrow$  combineren als "wortel kwadratensom"

# Meetonzekerheid natchemische bepaling (voorbeeld: HCl-meting)

Kwantificatie standaardonzekerheid volume  
absorptievloeistof:

$\frac{u(V_{\text{abs}})}{V_{\text{abs}}} \Rightarrow$

- kalibratiegegevens maatkolven (leverancier)
- herhaalbaarheid aanlengen
- temperatuurseffecten (kalibratie  $\longleftrightarrow$  werkt temperatuur)

(voorbeeld Eurachem Guide  
pg 38)

# Meetonzekerheid natchemische bepaling (voorbeeld: HCl-meting)

Bemonsteringsfouten die niet in de algemene formule ondergebracht kunnen worden en die niet in de bias (ringtest) zijn inbegrepen, moeten eveneens nog in rekening gebracht worden bv:

- fout door afwijking van het isokinetisme
- absorptie in sonde
- (absorptie in leidingen en beperkte efficiëntie wasflessen zit in principe in bias ringtest vervat)
- anderen ?

=>Alle bemonsteringsfouten die niet in de achteraf toegevoegde bias vervat zitten bijkomend combineren als “wortel kwadratensom”

$\Rightarrow \frac{u(X_{b'})}{X_{b'}}$  “Gecomineerde relatieve standaardonzekerheid bemonstering”

# Meetonzekerheid natchemische bepaling (voorbeeld: HCl-meting)

Totale standaardonzekerheid op concentratie  
gasvormig HCl:

$$\frac{u_T(C_{\text{HCl(g)}})}{C_{\text{HCl(g)}}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{\text{HCl(g)}})}{C_{\text{HCl(g)}}}\right)^2 + \left(\frac{u(X_{b'})}{X_{b'}}\right)^2}$$

Uitgebreide meetonzekerheid op  
gerapporteerde concentratie:

$$U = |\text{bias}| + 2 \times \frac{u_T(C_{\text{HCl(g)}})}{C_{\text{HCl(g)}}} \times 100$$

Bias (in %): uit ringtesten van laatste jaren

Discussiepunt: wat met bias in geval van variabele  
ringtestgegevens