

# Onzekerheid

Bijdragen tot de onzekerheid bij de analyse  
van benzeen met GC-FID

# Bijdragen tot de onzekerheid bij de analyse van benzeen met GC-FID

- Oplijsten bijdragen
- Quantificatie bijdragen

Bemonstering

← Inhomgeniteit Lucht op het bemonsteringstijdstip

← Volume

- Debiet
- Conversie naar STP
- Temperatuur
- Druk
- Lekken

← Absorptie

- Stabiliteit Component
- Bemonsteringsefficiëntie

Concentratie  
Van  
Een gascomponent

Wegen →

Desorptievloeistof  
(Blanco)  
Desorptie  
efficiëntie →

Desorptie

Respons Drift →

Concentratie Standaard  
(zuiverheid & wegen) →

Lineariteit →

IJking

Instrumentele Analyse

← Blanco

← Scheiding

← Detectie

Chromatografie Stalen

# Vergelijking

$$C_x = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{DE} \cdot m_{DV} \cdot \frac{C_{IS}}{R_{IS}} \cdot \frac{R_x}{RRF_x} \quad ?$$

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{u_i(c)}{x} \right)^2$$

# Quantificatie Bijdragen

- Geen bijdragen uit:
  - Bemonstering
  - Interlaboratorium variabiliteit
- Wel:
  - Desorptie
  - Massa gemeten in het staal
  - Blanco bijdragen

# Desorptie – efficiëntie

- Wordt bepaald door middel van fase-equilibratie
- Afhankelijk van:
  - Spreiding uit analyse
  - Onzekerheid referentiemateriaal
  - Verdere Verwerking DE

# Desorptie – efficiëntie

- Desorptie-efficiëntie:  $100,39 \% \pm 0,16 \%(1s)$   
Gem.                      stdev

Onzekerheid referentiemateriaal:

→ Relatieve vergelijking: geen bijdrage

- Correctie: DE=100 % wordt gebruikt;  
0,39 beschouwt als onbekende  
onzekerheidsfactor

# Desorptie – efficiëntie

$$DE = 100,39\%$$

$$u(anl) = 0,16\%$$

$$a = 0,39\%$$

$$u^2(DE) = u^2(corr) + u^2(anl)$$

$$\frac{u(DE)}{DE} = \sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{u(anl)}{DE}\right)^2}$$

$$\frac{u(DE)}{DE} = 0,27\%$$



# Desorptievolume

- Er worden twee weegoperaties uitgevoerd om het desorptievolume vast te stellen
- Verondersteld onafhankelijk van elkaar
  - drie maal de onzekerheid van de balans uit certificaat fabrikant:  $u = 0,00014 \text{ g}$  ( $k=2$ )
  - $u(DV) = \sqrt{w_1^2 + w_2^2} = \sqrt{2 \cdot w^2} = \sqrt{2} \cdot w$
  - $u(DV) \approx 0(0,0002\%)$

# Concentratie Interne Standaard (in desorptievloeistof)

- Bijdrage uit onzuiverheid standaard (2-FT)
- Onzekerheid weegoperaties
  - produkt:  $>0,99$  :  $a=0,01$  (rechth. distr.)
  - Dan 2 x 3 keer wegen (2 balansen)
  - $u(\text{conc IS})=0,58\%$

# Onzekerheid Desorptie

$$w_D^2 = w_{DE}^2 + w_{DV}^2 + w_{CIS}^2$$

$$w_D^2 = 0,27^2 + 0,00020^2 + 0,58^2$$

$$w_D = 0,64\%$$

# Bewaartermijn

- Set patronen aangemaakt
- 0, 1, 4 weken bewaard
- Terugvinding bepaald waarbij 0 weken referentie is.
- Waarschijnlijk meer stalen die kort bewaard worden → driehoekige verdeling
- $u(BT) = (a^2/6)^{0.5} = 1,22 \%$ ,  $w(BT) = 1,22\%$

# Massa Gemeten in Staal

- Onzekerheid op de ijking
- Herhaalbaarheid van de analyse
- Selectiviteit van de analyse

# Onzekerheid IJking

- Onzekerheid op de concentraties van de gebruikte standaarden
- Gebrekkige fit ijklijn
- Drift van de detector tussen de verschillende ijkings

# Onzekerheid op de concentraties van de gebruikte standaarden

Bij gebruik van standaarden die bestaan uit oplossing in CS<sub>2</sub>, zijn volgende parameters van belang:

- Zuiverheid van het produkt (benzeen)

– Certificaat: 99,8 %

$$u(std)_{rel} = \frac{0,002}{\sqrt{3}} / 99,8\% = 0,12\%$$

- Onzekerheid van de balans:

– Aanmaak (verdunningen) opgevat als een aantal onafhankelijk weegoperaties

→ Totale onzekerheid concentraties ijkpunten:

$$w_{c,s} = 0,59 \%$$

## Onzekerheid gefitte ijklijn

- ijklijn met 8 meetpunten.
- Fit met lineaire regressie
- Controle standaard wordt gebruikt om de ijklijn te controleren, en de onzekerheid ervan na te gaan. (op concentratieniveau)
- Formules uit QUAM cfr. E3 en A5  
→  $C_f = 10,14 \mu\text{g/g}$  ;  $u(\text{CS}) = 0,54 \mu\text{g/g}$   
 $u(f) = 5,35 \%$



## Drift detector tussen de ijkingen

- Per twintig stalen wordt een controlestandaard geanalyseerd:
- Er wordt een drift van maximaal 10% aanvaard
- Rechthoekige distributie met grens  $a=10\%$

$$\rightarrow w(dd) = \frac{a}{\sqrt{3}} = 5,77\%$$

# Analytische Herhaalbaarheid

- Gecontroleerd voor elke sequentie:  
5-voudige injectie controlestandaard  
→ herhaalbaarheid signaal interne standaard

$$u(\text{herh}) = \frac{s(R_{IS})}{R_{IS}} = 0,41\%$$

# Selectiviteit

- Scheiding van de te analyseren component met interferenten
- Verwaarloosbaar indien  $R$  (resolutie) groter is dan 1

# Onzekerheid Blanco

- Blanco voor benzeen ligt onder detectielimiet
- Verwaarloosbaar verondersteld

# Onzekerheid IJking

$$w_{std}^2 = w_{c,s}^2 + w_f^2 + w_d^2 + w_{herh}^2$$

$$w_{std}^2 = (0,59\%)^2 + (5,3)^2 + (5,8\%)^2 + (0,4\%)^2$$

$$w_{std} = 7,9\%$$

# Onzekerheid Bemonsterde Hoeveelheid

$$w_C^2 = w_D^2 + w_{BT}^2 + w_{std}^2$$

$$w_C^2 = 0,64^2 + 1,22^2 + 7,9^2$$

$$w_C = 8,0\%$$

# Overzicht

Desorptie	0,64 %
Desorptie-efficiëntie	0,27 %
Desorptievolume	±0
Concentrie IS	0,58 %
Blanco	±0
Bewaartermijn	1,22 %

Gemeten Massa	7,90 %
IJking	7,89 %
Concentratie std	0,59 %
Gebrekkige Fit	5,35 %
Detector Drift	5,77 %
Analytische Herhaalbaarheid	0,41 %

# Uitgebreide meetonzekerheid

$$W = k \cdot w_c$$

- Dekkingsfactor  $k$ : wordt twee aangenomen voor het 95% confidentieinterval 

$$W = 2 \cdot 8,02\%$$

$$W = 16,0\%$$



# Onzekerheid

Bijdragen tot de onzekerheid bij de analyse  
van benzeen met GC-FID

$$C_x = \frac{1}{V} \cdot \frac{1}{DE} \cdot m_{DV} \cdot \frac{C_{IS}}{R_{IS}} \cdot \frac{R_x}{RRF_x}$$

- V: Bemonsteringsvolume
- DE: Desorptie-efficiëntie: uit validatie, in die onzekerheid is al ruis begrepen
- m<sub>DV</sub>: Desorptievolume
- C<sub>IS</sub>: Concentratie interne standaard
- R<sub>IS</sub>: Respons interne standaard
- R<sub>x</sub>: Respons Component
- RRF<sub>x</sub>: Relatieve Respons Factor

• $m_{DV}$ : Desorptievolume

• $m_B$ : massa met bulk

• $m_L$ : massa zonder bulk

$$m_{DV} = m_B - m_L$$

•DE: Desorptie-efficiëntie is bepaald uit het validatie dossier als gemiddelde van zes metingen, hierop kan tevens een standaardafwijking berekend worden. DE is echter enkel een eigenschap van het adsorbens, toch zit er door de bepalingwijze ook een instrumentele bijdrage aan de meetonzekerheid bij in. Hiervoor kan gecorrigeerd worden door de respons niet mee te tellen bij de verdere berekening.

• $R_x$ : Respons component, niet meegerekend om te corrigeren voor de overschatting van de desorptie efficiëntie.

• $R_{IS}$ : Respons Interne standaard. Voor deze bijdrage werd de standaardafwijking berekend van een standaard die vijfmaal achtereen geïnjecteerd werd.

•RRF: Relatieve Respons Factor werd zesmaal achtereen bepaald (in dezelfde run.) Alternatief kan deze ook uit de controle kaart gehaald worden.



# Dekkingsfactor

- Aanvaard  $k(95)=2$
- Parameter van de normaalverdeling (student-t)
- Eigenlijk afhankelijk van aantal vrijheidsgraden en betrouwbaarheidsinterval
- Het aantal effectieve vrijheidsgraden wordt berekend met de Welch-Satterthwaite vergelijking

# Welch - Satterthwaite

$$v_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{v_i}}$$

# Welch - Satterthwaite

		u (x) relatief	v	k	
Desorptie	Desorptie-efficiëntie	0,27%	5	<b>2,29</b>	
	Desorptievolume	0,0002%	1		
	Concentrie IS	0,58%	6		
		<b>0,64%</b>	<b>8,4</b>		
Bewaartermijn		<b>1,22%</b>	<b>17</b>	<b>2,11</b>	
Gemeten Massa	Concentratie std	0,59%	31	<b>3,05</b>	
	Gebrekkige Fit	5,35%	12		
	Detector Drift	5,77%	1		
	Analytische Herhaalbaarheid		0,41%		4
			<b>7,90%</b>		<b>3,3</b>
Gecombineerde Meetonzekerheid	uc	<b>8,02%</b>			
Uitgebreide Meetonzekerheid	U(95)	23,8%	<b>3,512</b>	<b>2,97</b>	

