

Översättning av Nordtest TR537, utgåva 4

Handbok för beräkning av mätosäkerhet vid miljölaboratorier

RISE rapport 2017:45

Översättning av NORDTEST rapporten TR 537 utgåva 4 (2017)

Författare

Bertil Magnusson, Trollboken AB, Sverige
Teemu Näykki, SYKE, Finland
Håvard Hovind, NIVA, Norge
Mikael Krysell, Havs och
Vattenmyndigheten, Sverige
Eskil Sahlin, RISE, Sverige

Värdefulla kommentarer på innehållet har getts av

Rolf Flykt, Sverige
Irma Mäkinen, Finland
Ulla O. Lund, Danmark
Steve Ellison, England
Ulf Örnemark, Sverige

Teckningar av Petter Wang, NIVA, Norge

Beställning görs till:

RISE, Box 857, 501 15 Borås
mejl info@ri.se

Dokumentet kan laddas ner från www.nordtest.info

Rekommenderad citering

“B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, E. Sahlin, RISE rapport 2017:45, ISBN 978-91-88695-09-3, Svensk översättning av *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*, Nordtest Rapport TR 537 (utgåva 4), 2017. Kan laddas ner från www.nordtest.info”.

FÖRORD

Det är nu vanligt att använda data från kvalitetskontroll och validering för att beräkna mätosäkerhet för rutinanalyser. Nordtest handbok, TR537 som beskriver detta, finns nu tillgänglig på flera språk på www.nordtest.info. Första utgåvan kom 2003 och denna reviderade utgåva 4, baseras på erfarenhet från många laboratorier som använt detta sätt att beräkna mätosäkerhet. Viktiga uppdateringar är:

- Osäkerhet över hela mätområdet – ett separat kapitel har lagts till som behandlar mätosäkerhet över mätområdet, antingen absolut eller relativ mätosäkerhet.
- Beräkning av standardavvikelse från duplikat – en sammanvägd standardavvikelse används istället för en faktor gånger medelvärdet av variationsvidden.
- Harmonisering med ISO11352 *Water quality – Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data*. Terminologin har harmoniserats med denna ISO standard som beskriver detta sätt att beräkna mätosäkerhet.

Vi kan också rekommendera följande resurser (se avsnitt 2.5) för att hjälpa användare att använda detta sätt att beräkna mätosäkerhet:

- Mjukvara MUKIT– fritt tillgänglig programvara som följer detta sätt att beräkna mätosäkerhet. Ett exempel på en MUKIT rapport ges i Bilaga 9.
- Kurs på internet – en länk ges till en kurs som ges av Tartu Universitet. Denna kurs presenterar i detalj detta sätt att beräkna mätosäkerhet,

Förord till svenska utgåvan

Den engelska versionen finns att hämta på Nordtests hemsida www.nordtest.info teknisk rapport TR537. Bertil Magnusson har översatt texten och Lena Magnusson och Eva-Lena Neth-Johansson har korrekturläst.

Innehåll

1	DEFINITIONER OCH FÖRKORTNINGAR	1
2	INTRODUKTION	3
2.1	OMFATTNING OCH ANVÄNDNINGSSOMRÅDE.....	3
2.2	KOMMENTAR TILL DATAANVÄNDARE.....	4
2.3	FELSTEGEN - LABORATORIESTEGEN.....	5
2.4	OM MÄTOSÄKERHET	6
3	BERÄKNING AV UTVIDGAD MÄTOSÄKERHET, U - ÖVERSIKT.....	8
3.1	KUNDENS BEHOV	8
3.2	FLÖDESSHEMA FÖR MÄTOSÄKERHETSBERÄKNING.....	9
3.3	SAMMANFATTNING - MÄTOSÄKERHETSBERÄKNING.....	11
4	OSÄKERHET ÖVER MÄTOMRÅDET.....	12
4.1	SAMBAND MELLAN MÄTOSÄKERHET OCH KONCENTRATION	12
4.2	ANVÄNDNING AV REPLIKAT FÖR ATT DELA IN MÄTOMRÅDET.....	13
4.3	BERÄKNING AV OSÄKERHET ÖVER MÄTOMRÅDET	14
5	INOM-LAB REPRODUCERBARHET, $u(R_w)$	15
5.1	KUNDENS KRAV	15
5.2	KONTROLLPROV OMFATTANDE HELA DEN ANALYTISKA PROCESSEN	16
5.3	KONTROLLPROV OCH REPLIKAT AV RUTINPROV	16
6	METOD- OCH LABORATORIEBIAS – $u(bias)$	19
6.1	CERTIFIERAT REFERENSMATERIAL.....	20
6.2	PROVNINGSJÄMFÖRELSE.....	21
6.3	UTBYTE.....	23
7	REPRODUCERBARHET MELLAN LABORATORIER, s_R	24
7.1	DATA FRÅN STANDARDMETOD.....	24
7.2	DATA FRÅN PROVNINGSJÄMFÖRELSE.....	25
8	EXEMPEL	26
8.1	AMMONIUM I VATTEN	26
8.2	BOD I AVLOPPSVATTEN.....	26
8.3	PCB I SEDIMENT	30
9	RAPPORTERA MÄTOSÄKERHET	33
10	REFERENSER.....	35
11	BILAGOR.....	37
11.1	BILAGA 1: FLÖDESSHEMA FÖR BERÄKNINGAR	37
11.2	BILAGA 2: SAMMANFATTNING – MÄTOSÄKERHETSBERÄKNING	38
11.3	BILAGA 3: FELMODELL ANVÄND I DENNA HANDBOK	39
11.4	BILAGA 4: OSÄKERHET AV BIAS FÖR NH_4-N I AVSNITT 3.2.....	40
11.5	BILAGA 5: PRIMÄRDATA FÖR NH_4-N - DUPLIKAT.....	41
11.6	BILAGA 6: PRIMÄRDATA FÖR SYRE I AVSNITT 5.3	42
11.7	BILAGA 7: PRIMÄRDATA FÖR BOD I EXEMPEL 7.2	43
11.8	BILAGA 8: RÄKNESHEMA FÖR NORDTEST HANDBOK	44
11.9	BILAGA 9: EXEMPEL PÅ UTSKRIFT FRÅN PROGRAMMET MUKIT.....	49

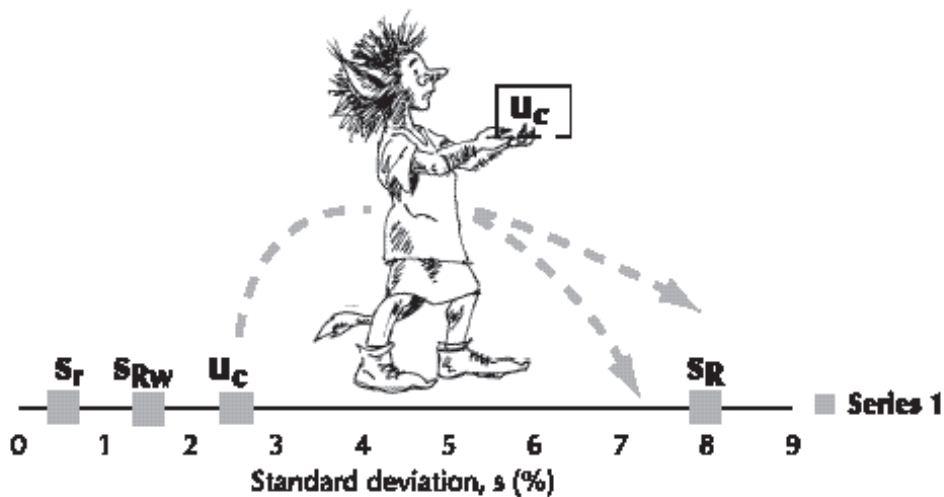
1 Definitioner, förkortningar och symboler

I utgåva 4 har man utgått från den tredje utgåvan av denna handbok, VIM [10] och ISO 11352 *Water quality – Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data* [5].

<i>bias</i>	Skillnaden mellan medelvärde och referensvärde Kvantitativt mått på riktighet
<i>CRM</i>	Certifierat referensmaterial
PT	Provningsjämförelse (kompetensprovning) – en interlaboratoriejämförelse för att kontrollera laboratoriets mätkvalitet, kallas också extern kvalitetssäkring (EQA)
<i>Symboler</i>	
RMS_{bias}	Roten ur medelkvadratsumman av individuella bias-värden [5] (b_{RMS} i ref [5]) $\sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}}$
s	En uppskattning av standardavvikelse σ från ett antal (n) observationer (x_i)
s_r	Standardavvikelse under repeterbarhetsförhållande repeterbarhetsförhållande mätförhållande där resultat erhålls från oberoende test/mätningar med samma metod på identiska prov/mätobjekt på samma laboratorium med samma person och utrustning under en kortare tidsperiod [5]
s_{Rw}	Standardavvikelse under inom-lab reproducerbarhetsförhållande inom-lab reproducerbarhetsförhållande mätförhållande där resultat erhålls från oberoende test/mätningar med samma metod på identiska prov/mätobjekt på samma laboratorium (under en längre tidsperiod) [5] Kommentar: s_{Rw} är en precision mellan s_r och s_R , kallas även intermediär precision [5]. s_{Rw} kan uppskattas från mätningar på ett kontrollprov över en längre tidsperiod, lämpligen längre än ett år
s_R	Standardavvikelse under reproducerbarhetsförhållande reproducerbarhetsförhållande mätförhållande där resultat erhålls från oberoende test/mätningar med samma metod på identiska prov/mätobjekt på olika laboratorium med olika personer och utrustningar [5]
\bar{x}	Medelvärde
$u(bias)$	Standardosäkerheten för metod- och laboratorie bias [5] (u_b i ref [5])

$u(C_{ref})$	Standardosäkerhet för det certifierade eller angivna värdet – ett medelvärde av de individuella osäkerheterna, $u(C_{ref_i})$ [5] ($\bar{u}_{C_{ref}}$ i ref [5]).
$u(R_w)$	Standardosäkerhet för inom-lab reproducerbarhet [5]
$u(x)$	Standard osäkerhet
u_c	Sammanlagd (kombinerad) standardosäkerhet
U	Utvidgad osäkerhet, ofta angivet med ca 95 % konfidensintervall

Data från ammonium i figur nedan
Repetierbarhet, s_r
Inom-lab reproducerbarhet, s_{Rw}
Sammanlagd standardosäkerhet u_c
Reproducerbarhet mellan laboratorier, s_R



2 Introduktion

2.1 Omfattning och användningsområde

Handboken är skriven för miljölaboratorier i de nordiska länderna, för att ge stöd vid införandet av mätosäkerhet enligt principerna i GUM [1] för rutinmätningar. Sättet att beräkna mätosäkerhet är generellt och borde kunna tillämpas på de flesta analyslaboratorier. Målet är att tillhandahålla ett praktiskt, lättförståeligt och enkelt sätt att göra mätosäkerhetsberäkningar.

Beräkningarna baseras huvudsakligen på redan existerande kvalitetskontroll och validering, enligt vägledning utgiven av Europeisk ackreditering [2], Eurolab Technical Report [39] och ISO 21748 Guide [4]. Detta sätt att räkna mätosäkerhet beskrivs i ISO 11352 [5] och uppfyller kraven angivna i ISO/IEC 17025 [6]. Nordtest har bistått detta projekt ekonomiskt för att verka för och förbättra samordningen mellan laboratorier på den nordiska marknaden.

Praktiska exempel, tagna direkt från vardagen på ett miljölaboratorium, är här presenterade och förklarade. Sättet att beräkna mätosäkerhet i denna handbok finns också beskrivet för bestämning av akrylamid i snacks med LC-MS i en on-line kurs *Estimation of measurement uncertainty in chemical analysis* från Tartu Universitet¹.

Handboken tar upp alla steg i den analytiska kedjan, från ankomsten av ett prov till laboratoriet till rapporteringen av analysresultatet. Det är viktigt att notera att viktiga delar av den totala mätosäkerheten inte är inkluderade t.ex. provtagning, provtransport och möjliga grova fel vid datahantering. För osäkerhet vid provtagning finns en Nordtest handbok, *Uncertainty from Sampling* [20].

Det bör påpekas att dessa rekommendationer är ett giltigt tillvägagångssätt för utvärderingen av mätosäkerhet för många ändamål, men andra sätt kan också användas – se referenser. Speciellt användbara är Eurolab Technical Report [39] och Eurachem/CITAC Guide [7]; flera olika sätt att räkna presenteras där med detaljerade exempel och begreppet mätosäkerhet beskrivs utförligt.

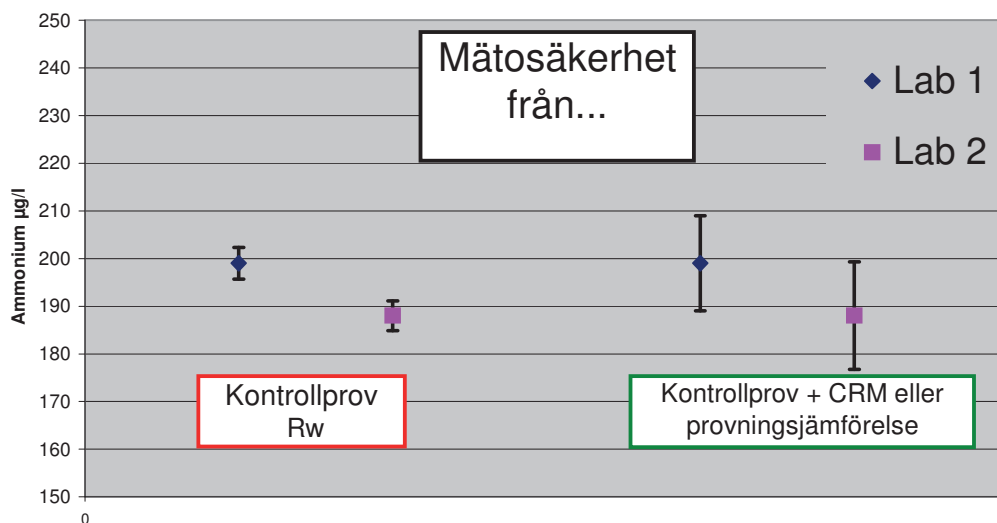
Baskunskap i terminologi [10] och användandet av kvalitetskontroll och statistik [9] är nödvändigt för att följa beräkningarna som presenteras här. För att göra det möjligt för läsaren att följa beräkningarna finns primärdata i bilagor.

¹ Presentationer finns under rubrik 10. *The single-lab validation approach*, www.sisu.ut.ee/measurement/uncertainty, kontrollerat 2017.

2.2 Kommentar till dataanvändare

Tidigare rapporterade laboratorier inom-lab reproducerbarhet, s_{Rw} . Den beräknas från intern kvalitetskontroll som omfattar hela den analytiska processen. Den utvidgade mätosäkerheten, U , som också tar med variationen i metod- och laboratoriebias i beräkningen och använder en täckningsfaktor 2 vilket kan ge osäkerhetsvärden som kan vara en faktor 2 till 5 högre. Detta visar dock inte på en förändring av laboratoriets prestanda, bara en bättre uppskattning av den verkliga variationen mellan laboratorier.

I Figur 1, är ammonium-kväve resultaten från två laboratorier överensstämmande – skillnaden är ca 5 %. Du kan se detta om du tittar till höger där mätosäkerheten är beräknad med en täckningsfaktor 2 men inte om du tittar till vänster, där s_{Rw} från intern kvalitetskontroll anges.

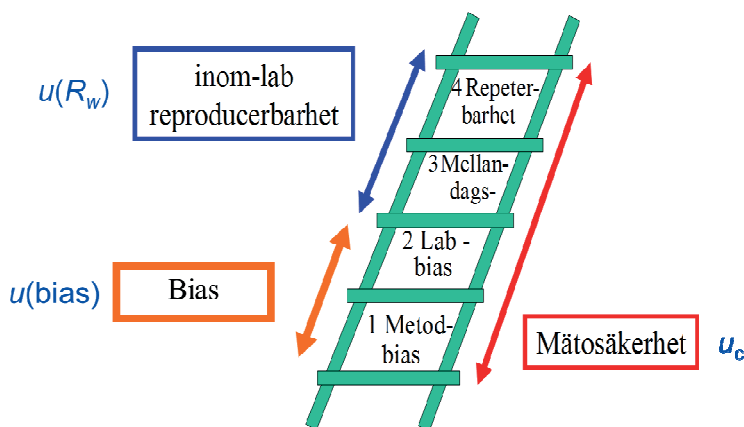


Figur 1 Jämförelse av NH_4-N resultat från två laboratorier, Lab 1 = 199 $\mu\text{g/L}$ och Lab 2 = 188 $\mu\text{g/L}$. Till vänster är felstaplarna beräknade från resultat på kontrollprov, $\pm s_{Rw}$ och till höger är felstaplarna utvidgad mätosäkerhet $\pm U$.

2.3 Felstegen - laboratoriestegen

Enligt Nordtest TR 569 [9] kan felkällorna som påverkar avståndet till ett referensvärde för ett analytiskt resultat beskrivas med felstegen som visas i Figur 2. För en enskild mätning på ett prov i en viss matris är de fyra olika stegen i stegen följande: 1) metoden som sådan, 2) metoden som den används i laboratoriet, 3) mellandagsvariation i laboratoriet och 4) repeterbarheten på provet.

Laboratoriestegen



Figur 2. Stegen som visar olika effekter eller fel för en analysmetod som används på ett laboratorium

Steg 1 Metodbias – ett systematiskt fel på grund av den metod som används

Steg 2 Laboratoriebias – ett systematiskt fel (för ett enskilt laboratorium)

Steg 3 Mellandagsvariation – ett slumpmässigt fel mellan mätningar olika dagar i ett laboratorium

Steg 4 Repeterbarhet – ett slumpmässigt fel vid upprepade mätningar inom en kort tidsperiod; provets inhomogenitet är en del av repeterbarheten.

Varje steg på stegen bidrar med osäkerhet. Mätosäkerheten omfattar alla fyra stegen. I denna handbok visas hur CRM, PT eller utbytesförsök används för att uppskatta $u(\text{bias})$, steg 1 och 2.

Osäkerhetskomponenten för inom-lab reproducerbarhet $u(R_w)$ består av steg 3 och 4. Man kan uppskatta $u(R_w)$ från upprepade mätningar på kontrollprov över en längre tidsperiod om kontrollprovet har en liknande matris och halt som proverna och går igenom hela analysproceduren. Repeterbarheten kan uppskattas från upprepade mätningar av rutinprover mätta i samma analysomgång.

2.4 Om mätosäkerhet

Vad är mätosäkerhet?

- Siffran efter \pm
- Alla mätningar har ett visst fel. Mätosäkerheten berättar för oss vilken storlek mätfelet **kan** ha. Därför är mätosäkerheten en viktig del av det rapporterade resultatet.
- Definition: *Mätosäkerhet är en parameter som är förbunden med mätresultatet och som kännetecknar spridningen av värden som rimligtvis kan tillskrivas mätstorheten* [10].

Vem behöver mätosäkerhet?

- Dataanvändare/kund behöver det tillsammans med resultatet för att kunna fatta ett korrekt beslut. Osäkerheten av resultatet är viktigt, t.ex. när man tittar på tillåtna (lagliga) nivåer.
- Laboratoriet behöver det för att visa sin egen kvalitet på mätningar och för att förbättra sig om den önskade kvaliteten (target uncertainty) inte uppnås.

Varför skall laboratoriet ge mätosäkerhet?

- Som förklarat ovan, dataanvändare/kunder behöver det för att kunna fatta rätt beslut.
- En beräkning av mätosäkerheten är nödvändig enligt ISO 17025 [6].

Hur är mätosäkerhet uppskattad?

- Uppskattningen bygger på mätning och statistik, där de olika osäkerhetskällorna är uppskattade och kombinerade till ett enskilt värde.
- *Basen för uppskattningen av mätosäkerhet är den redan existerande kunskapen (ingen extra forskning ska vara nödvändig för laboratorerna). Existerande experimentella data ska användas (diagram från kvalitetskontroll, validering, PT, CRM etc.)* [2].
- Riktlinjer finns i GUM [1], vidare utvecklat i t.ex., EA guidelines [2], Eurachem/CITAC guide [7], i Eurolab technical report [3] och i ISO 21748 [4].

Hur är resultatet uttryckt med mätosäkerhet?

- Mätosäkerhet skall normalt vara uttryckt som U , sammanlagd utvidgad mätosäkerhet, med en angiven konfidensnivå och en täckningsfaktor, k . I många fall är $k = 2$ vilket ger en konfidensnivå på ca 95 %.
- Mätosäkerhet anges normalt med en siffra, max 2. För osäkerhet gäller andra avrundningsregler, t.ex. 6,2 % avrundas uppåt till 7 % men sunt förnuft gäller så 6.05 % avrundas ner till 6 % - se GUM avsnitt 7.2.2 [1].

- Det är ofta användbart att ange hur mätosäkerheten är beräknad

Exempel, där $\pm 7\%$ är mätosäkerheten:

Ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$) = $148 \pm 10 \mu\text{g/L}$. Mätosäkerheten, $10 \mu\text{g/L}$ (95 % konfidensintervall, täckningsfaktorn $k=2$) är uppskattad från kontrollprov och från provningsjämförelser

Hur skall mätosäkerhet användas?

- Det kan användas som i Figur 1, för att bestämma om det är en skillnad mellan resultat från olika laboratorier, eller resultat från samma laboratorium vid olika tillfällen (tidstrender etc.).
- Det är nödvändigt när man jämför resultat mot tillåtna värden, t.ex. specifikationer eller tillåtna (lagliga) gränser och när data skall användas för klassificering av ekologisk eller kemisk status om krävs av olika EU direktiv.

2.5 Externa resurser

Programvara

MUKit (Measurement Uncertainty Kit) är ett program för mätosäkerhet där beräkningarna baseras på denna handbok Nordtest TR537. Det är ett användarvänligt verktyg där laboratorier kan använda resultat från kontrollprov och från validering för osäkerhetsberäkningar. Programvaran MUKit software kan laddas ner utan kostnad från Envical SYKEs hemsida. Ett exempel på en MUKit rapport visas i bilaga 9.

<http://www.syke.fi/envical/en>



Kurs on-line

Tartu universitet ger en kurs on-line, *Estimation of measurement uncertainty in chemical analysis*. Det är en introduktionskurs i mätosäkerhetsberäkning för kemisk analys. Kursen ger de viktiga begreppen och matematiken för beräkning av mätosäkerhet med flera praktiska exempel. Kursen innehåller föreläsningar, praktiska övningar och många tester där man kan kontrollera sina kunskaper.

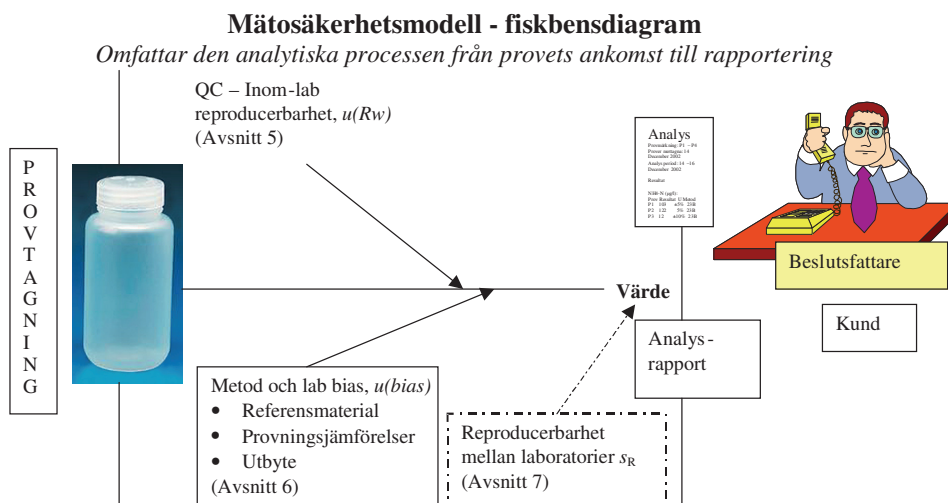
<https://sisu.ut.ee/measurement/uncertainty>



3 Beräkning av utvidgad mätosäkerhet, U - översikt

Ett vanligt sätt att presentera de olika bidragen till den totala mätosäkerheten är att använda ett s.k. fiskbens (eller orsak-och-verkan) diagram. Vi föreslår en modell (Figur 3), där antingen inom-lab reproducerbarhet är kombinerad med uppskattningar av metod- och laboratoriebias, (felmodell i Bilaga 3) eller reproducerbarheten s_R är använd mer eller mindre direkt, ISO Guide 21748 [4].

Alternativet är att konstruera ett detaljerat fiskbensdiagram och beräkna/uppskatta de individuella osäkerhetsbidragen. Detta tillvägagångssätt kan vara väldigt användbart när man undersöker eller kvantifierar individuella osäkerhetskomponenter men det visar sig att i många fall underskattas mätosäkerheten [11], delvis därför att det är svårt att inkludera alla möjliga osäkerhetsbidrag. Genom att använda experimentella data från kvalitetskontroll (QC) och metodvalidering så ökar möjligheten att alla osäkerhetskomponenter ingår i beräkningarna,



Figur 3. Mätosäkerhetsmodell (fiskbensdiagram), där reproducerbarheten inom laboratoriet är kombinerad med uppskattningar av metod- och laboratoriebias. Alternativt, kan den kombinerade osäkerheten, u_c , enligt ISO 21748 [4], uppskattas direkt från reproducerbarheten mellan laboratorier, s_R .

3.1 Kundens behov

Kunder eller användare av data är ofta inte vana vid att ställa specifika krav, så i många fall måste kraven fastställas i en dialog. Vägledning hur man kan ställa krav finns i Eurachem guiden *Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement* [21].

I de fall där inga krav har fastställts rekommenderas att använda en preliminär utvidgad osäkerhet, U , ungefär lika med två gånger reproducerbarheten, s_R . Man kan ofta få s_R från provningsjämförelser eller från data i en standardmetod.

3.2 Flödesschema för mätosäkerhetsberäkning

Flödesschemat presenterat i det här avsnittet är basen för den metod som beskrivs i denna handbok. Flödesschemat består av 6 fastställda steg. Följande exempel med $\text{NH}_4\text{-N}$ i olika vatten (som grundvatten, dricksvatten, ytvatten och avloppsvatten) med den automatiska fotometriska metoden [12] visar sättet hur man beräknar mätosäkerhet med hjälp av flödesschemat. I de kommande kapitlen förklaras de olika stegen och deras komponenter. För varje steg kan det finnas ett eller flera alternativ för att finna den önskade informationen.

Bakgrund till exemplet $\text{NH}_4\text{-N}$ – automatisk fotometrisk metod

Standardosäkerhet för inom-lab reproducerbarhet, $u(R_w)$ – För intern kvalitetskontroll används ett syntetiskt kontrollprov på nivån 200 $\mu\text{g/L}$. Målinriktade kontrollgränser används [9]. Dess gränser är vidare än om gränserna var baserad på den faktiska s_{Rw} som laboratoriet har. OBS - $u(R_w)$ baseras på kontrollgränser inte på den faktiska s_{Rw} .

Standardosäkerhet för metod och laboratoriebias, $u(\text{bias})$ - Laboratoriet har nyligen deltagit i 6 interlaboratoriejämförelser i haltområdet 70 till 140 $\mu\text{g/L}$. Alla resultat har varit något högre än det angivna värdet. Laboratoriet antar därför att det kan finnas en liten positiv bias. I genomsnitt är skillnaden mellan laboratoriets resultat och det angivna värdet +2,20 %. Denna bias är inte justerad i laboratoriets analytiska resultat utan behandlas som en osäkerhetskomponent. Rådata visas i Bilaga 4.

Absolut eller relativ osäkerhet – I omfattningen (scope) för metod EN ISO 11732 [12] står: *the method is suitable for ammonium nitrogen in various types of waters in mass concentration ranging from 0.1 to 10 mg/L in undiluted samples*. Här är valet relativ osäkerhet då början på mätområdet är långt ifrån beräknande LOQ på 3 $\mu\text{g/L}$ – se vidare avsnitt 4 där absolut och relativ osäkerhet behandlas.

För denna $\text{NH}_4\text{-N}$ metod är de största bidragen till mätosäkerhet kontamination och variationer i hanteringen av prover. Dessa bidrag till mätosäkerhet är inkluderade i beräkningarna då vi använder experimentella data. En rapport som visar beräkningarna med programvaran MUKit [13] finns i Bilaga 9.

Steg	Utförande	Ammoniumkväve NH_4-N med EN ISO 11732
------	-----------	---

1 *Specificera mätstorhet, mätområde och önskad osäkerhet. Välj rel/abs beräkning.*

Koncentrationen av $NH_4-N > 100 \mu\text{g/L}$
 Önskad mätosäkerhet $\pm 15 \%$.
 Relativ osäkerhet beräknas.

2 *Bestäm $u(R_w)$
 A kontrollprov
 B möjliga steg som inte omfattas av kontrollprov*

A: Kontrollprov $200 \mu\text{g/L}$. Kontrollgränsen är satt till $\pm 6,68 \mu\text{g/L}$ eller $\pm 3,34 \%$ relativt. (95 % konfidensgräns)

B: Kontrollprovet omfattar alla analytiska steg

3 *Bestäm bias komponenter*

PT resultat visar % bias² +2,5; +2,7; +1,9; +1,4; +1,8; och +2,9. "Root mean square" (RMS) av bias är 2,26 %. Osäkerheten av det nominella värdet är $u(C_{ref}) = 1,52 \%$. (se Bilaga 4 för förklaringar)

4 *Omvandla komponenter till standardosäkerhet, $u(x)$*

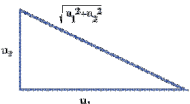
Omvandla till standardosäkerhet [1, 7, 16].

$$u(R_w) = 3,34/2 = 1,67 \%$$

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2}$$

$$= \sqrt{2,26^2 + 1,52^2} = 2,73 \%$$

5 *Beräkna sammanlagd standardosäkerhet, u_c*



Standardosäkerheter kan kombineras genom att ta roten ur summan av kvadraterna

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

$$= \sqrt{1,67^2 + 2,73^2} = 3,20$$

6 *Beräkna utvidgad osäkerhet,
 $U = 2 \cdot u_c$*

Anledningen till att man beräknar den utvidgade osäkerheten är för att nå en tillräckligt hög konfidens (ca 95 %) för att det "sanna värdet" skall ligga inom det intervall som är givet av mätresultatet \pm osäkerheten.

$$U = 2 \cdot 3,20 = 6,4 \approx 7 \%$$

Mätosäkerheten för NH_4-N skall följaktligen rapporteras som $\pm 7 \%$ vid denna halt.

² När det gäller provningsjämförelser (PT) är det ingen *riktig* bias då skillnaden ofta baseras på ett enskilt resultat.

3.3 Sammanfattning - mätosäkerhetsberäkning

Resultaten av beräkningarna gjorda i flödesschemat sammanfattas nedan i en tabell.

Koncentrationen av ammoniumkväve i vatten EN/ISO 11732

Mätosäkerheten U (95 % konfidensintervall) är uppskattad till $\pm 7 \%$ för halter av $\text{NH}_4\text{-N} > 100 \mu\text{g/L}$. Kundens krav är $\pm 15 \%$. Beräkningarna är baserade på gränser i kontrolldiagram och data från provningsjämförelser.

		Värde	Relativ $u(x)$	Kommentarer
Inom-lab reproducerbarhet, $u(R_w)$				
Kontrollprov $\bar{x} = 200 \mu\text{g/L}$	$u(R_w)$	Kontrollgränser ($2s$) är satta till $\pm 3,34 \%$	1,67 %	
Andra komponenter		--		
Metod- och laboratoriebias, $u(bias)$				
CRM	$u(bias)$			
PT	$u(bias)$	$\text{RMS}_{\text{bias}} = 2,26 \%$ $u(C_{\text{ref}}) = 1,52 \%$	2,73 %	$u(bias) = \sqrt{\text{RMS}^2 + u(C_{\text{ref}})^2}$
Test av utbyte	$u(bias)$			
Reproducerbarhet mellan laboratorier, s_R				
PT 70 to 270 $\mu\text{g L}^{-1}$.	s_R		8,8 %	Data - se avsnitt 7.2
Interlaboratorie-jämförelse i standardmetod	s_R		4-10 %	Haltområde 250 till 800 $\mu\text{g/L}$

Sammanlagd standardosäkerhet, u_c är beräknad från kontrollprovets gränser och uppskattningen av bias från provningsjämförelser. Reproducerbarheten s_R från interlaboratoriejämförelser kan också användas (se avsnitt 7.2).

Mätstorhet	Sammanlagd osäkerhet u_c	Utvidgad osäkerhet U
Ammonium	$\sqrt{1,67^2 + 2,73^2} = 3,20 \%$	$3,20 \cdot 2 = 6,4 \approx 7 \%$

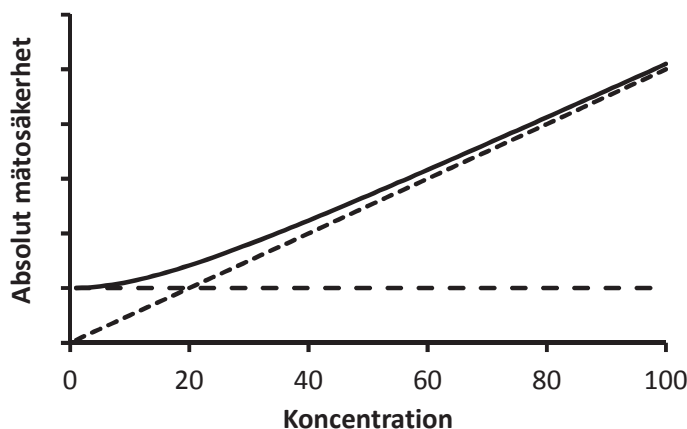
4 Osäkerhet över mätområdet

En mätosäkerhet kan anges absolut (med samma enhet som resultatet) eller relativt (i %) som visas nedan.

Mätt värde	Mätosäkerhet, U (95 %)	
	Absolut	Relativt
20 $\mu\text{g/L}$	2 $\mu\text{g/L}$	10 %

4.1 Samband mellan mätosäkerhet och koncentration

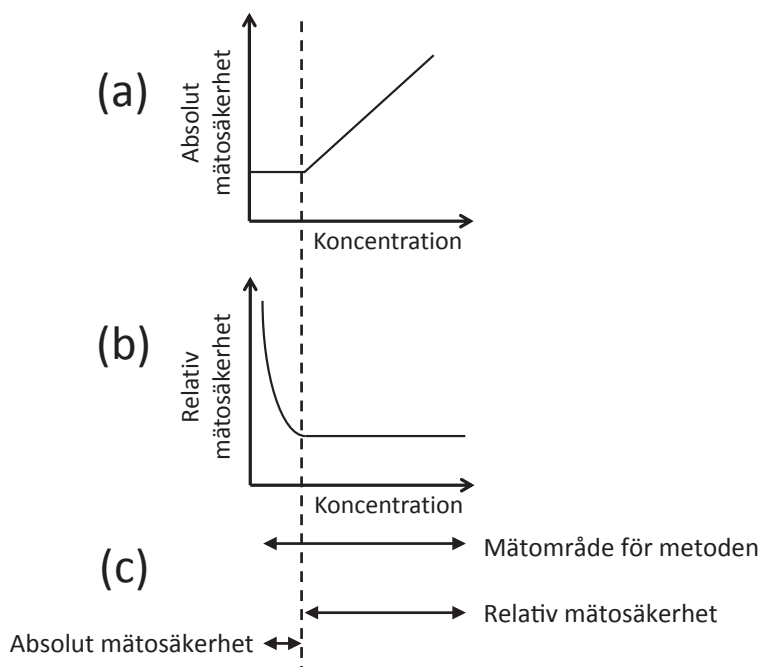
Sambandet mellan absolut mätosäkerhet och koncentration för många instrumentella tekniker visas nedan [7, 13, 14].



Figur 4. Samband mellan absolut mätosäkerhet och koncentration för många instrumentella tekniker.

Den totala mätosäkerheten (heldragen linje) består ofta av två bidrag: 1) proportionellt mot koncentrationen och 2) oberoende av koncentrationen (streckade linjer). Sambandet mellan absolut mätosäkerhet kan approximeras med ett enklare samband som visas i Figur 5a. Sambandet mellan relativ mätosäkerhet och koncentration visas i Figur 5b.

Från Figur 5 kan man se att det är lämpligt att dela mätområdet vid den vertikala streckade linjen. I det låga området är det lämpligt att använda en absolut mätosäkerhet medan i det höga området är det lämpligt att använda en relativ mätosäkerhet. För metoder som bara används i det höga mätområdet är det mest lämpligt att använda relativ mätosäkerhet. För några metoder, t.ex. titreringar och fysikaliska metoder, kan det vara lämpligt att använda absolut mätosäkerhet i hela mätområdet. Valet beror på om det huvudsakliga felet är absoluta eller relativa. För pH kan vi starkt rekommendera att använda absolut osäkerhet.



Figur 5. Samband mellan (a) absolut mätosäkerhet och koncentration och (b) relativ mätosäkerhet och koncentration. Delning av mätområdet (c) vid den streckade linjen i ett lågt område där absolut mätosäkerhet är konstant och ett område där relativ mätosäkerhet är konstant.

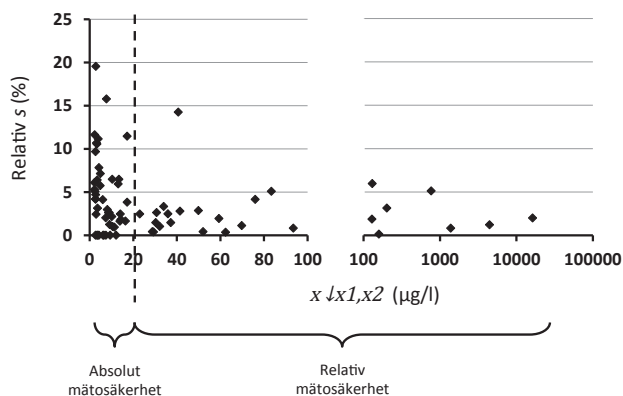
4.2 Användning av replikat för att dela in mätområdet

Resultat från upprepade mätningar (replikater) på prover i hela mätområdet kan användas för att dela mätområdet i ett lågt haltområde där absolut osäkerhet är konstant och ett högt område där relativ osäkerhet är konstant. Det visas nedan för 73 prov som har analyserats för ammoniumkväve $\text{NH}_4\text{-N}$ som dubbelprov, x_1 och x_2 . För varje prov utfördes beräkningarna som visas i Tabell 1 – rådata finns i Bilaga 5.

Tabell 1 Beräkning av relativ standardavvikelse från duplikat. Alla data finns i Bilaga 5

Prov	x_1 ($\mu\text{g/L}$)	x_2 ($\mu\text{g/L}$)	Medel, \bar{x} ($\mu\text{g/L}$)	Relativ s (%)
1	7,46	7,25	7,35	2,019
2	9,01	9,17	9,09	1,245
3	3,60	3,10	3,35	10,554
73	31,90	32,36	32,13	1,012

Grafen i Figur 6 ritas upp.



Figur 6. Relativ mätosäkerhet mot medelvärde. Den streckade linjen markerar en gräns mellan haltområdena där det är lämpligt att använda absolut respektive relativ osäkerhet. För tydlighet är koncentrationsaxeln över 100 µg/L logaritmisk.

Figur 6 indikerar att delningen av mätområdet är vid ca 20 µg/L, som visas av den streckade linjen. Över den halten är den relativa standardavvikelsen för de två replikaten oberoende av halten och då är det lämpligt att använda relativ osäkerhet. För halter under ca 20 µg/L är det lämpligt att använda en absolut osäkerhet. När mätosäkerheten har beräknats kan delningen i de två mätområdena behöva justeras – se exempel i avsnitt 4.3. Ibland är tolkningen inte lika enkel som i Figur 6 men användbar information erhålls ändå från grafen.

4.3 Beräkning av osäkerhet över mätområdet

Efter att beslut har tagits om man skall använda absolut eller relativ mätosäkerhet i ett visst mätområde är det viktigt att 1) alla osäkerheter som används i beräkningarna är antingen absoluta eller relativa, 2) endast data från detta mätområde skall användas, 3) idealiskt är om data täcker större delen av mätområdet och 4) delningen av mätområdet kan behöva justeras för att stämma med resultaten.

För NH₄-N erhöll vi en utvidgad mätosäkerhet på 7 % relativt för det höga mätområdet (se avsnitt 3) och i det låga området har den utvidgade osäkerheten beräknats till 2 µg/L. Nivån där 2 µg/L motsvarar ca 7 % (2/0,07) är 28,6 ≈ 30 µg/L och därför justeras delningen från 20 till 30 µg/L. Mätosäkerheten över mätområdet för NH₄-N ges nedan.

Mätområde	Mätosäkerhet, U
3-30 µg/L	2 µg/L
30-1000 µg/L	7 %

NOT 1: Absoluta osäkerheten är lika med den relative vid 30 µg L⁻¹ där mätområdet är delat.
 NOT 2: Utvidgad mätosäkerhet för halten NH₄-N i vatten har erhållits av ett expertlaboratorium som har metoden inklusive kontamination under full kontroll. Normalt för rutinlaboratorier är en mätosäkerhet på 10-20 % vid högre halter.

5 Inom-lab reproducerbarhet, $u(R_w)$

I det här avsnittet beskrivs de vanligaste sätten att uppskatta komponenten inom-lab reproducerbarheten, $u(R_w)$, för mätosäkerhetsberäkningar:

- *Kontrollprov som omfattar hela analysprocessen – steg 3 och 4 av laboriesteden.* Normalt ett prov vid låg nivå och ett vid en hög nivå.

Här är $u(R_w) = s_{R_w}$

OBS – när vidare kontrollgränser används (t.ex. målinriktade gränser) så baseras $u(R_w)$ på s_{target} som används för att sätta kontrollgränserna och inte på den faktiska s_{R_w} som erhålles från kontrollprovet.

Här är $u(R_w) = s_{target}$

- *Kontrollprov och replikat.* Från kontrollprov som inte omfattar hela den analytiska processen, steg 3 på laboriesteden och från dubbelanalyser av rutinprov med varierande halt – steg 4 på laboriesteden.

Här är $u(R_w) = \sqrt{s_{R_w}^2 + s_r^2}$

Det är av yttersta vikt att uppskattningen omfattar alla steg i den analytiska kedjan och alla typer av matriser/provtyper - värsta tänkbara fall. Kontrollprov skall köras på precis samma sätt som prov, t.ex. om medelvärdet av dubbelprov används för vanliga prov, skall även medelvärdet av dubbla kontrollprov användas för beräkningar.

Det är även viktigt att omfatta variationer av systematiska osäkerhetskomponenter **inom** laboriet över en lång tid, t.ex. orsakade av olika stamlösningar, nya leveranser av viktiga reagens, recalibrering av utrustning, etc. För att få en representativ grund för mätosäkerhetsberäkningar och för att reflektera alla variationer, bör antalet resultat vara fler än 60 och omfatta en period på minst ett år.

5.1 Kundens krav

En del laborier väljer att använda kundens krav när de sätter gränserna i sina kontrolldiagram – målinriktade kontrollgränser. Den faktiska prestandan av metoden är ointressant, så länge kundens krav på utvidgad osäkerhet är tillfredsställt. Om, till exempel, kunden efterfrågar data med en (utvidgad) mätosäkerhet på $\pm 10\%$, är vår erfarenhet att en bra utgångspunkt är att sätta varningsgränserna ($\pm 2s$) till $\pm 5\%$ [9]. Då blir $u(R_w)$ som skall användas i beräkningarna $2,5\%$.³ Detta är bara ett förslag och mätosäkerhetsberäkningarna kommer att visa om kontrollgränserna är lämpliga.

³ Behandla kontrollgränserna enligt GUM [1] som typ B med 95 % konfidensgräns

5.2 Kontrollprov omfattande hela den analytiska processen

När ett stabilt kontrollprov, vid en viss haltnivå, omfattar hela den analytiska processen och har en matris liknande proverna, kan inom-lab reproducerbarheten uppskattas från mätningar av kontrollprov. Om den utförda analysen omfattar ett stort haltområde, skall också kontrollprover för andra haltnivåer användas. Exempel: För $\text{NH}_4\text{-N}$ har två kontrollprovhalter använts (20 $\mu\text{g/L}$ and 250 $\mu\text{g/L}$). Resultatet för denna manuella analysmetod är presenterade i tabellen nedan.

		Värde	Relativ $u(x)$	Kommentarer
Inom-lab reproducerbarhet, R_w				
Kontrollprov 1 $\bar{x} = 20,01 \mu\text{g/L}$	s_{Rw}	0,5 $\mu\text{g/L}$	2,5 %	Mätningar 2002, n = 75
Kontrollprov 2 $\bar{x} = 250,3 \mu\text{g/L}$	s_{Rw}	3,8 $\mu\text{g/L}$	1,5 %	Mätningar 2002, n = 50
Andra komponenter				

5.3 Kontrollprov och replikat av rutinprov

En syntetisk kontrollösning som används för kvalitetskontroll omfattar normalt inte hela analysprocessen och matrisen är ofta inte densamma som för rutinprover. Exempel: För att uppskatta repeterbarheten för ammoniumkväve i olika matriser analyseras rutinprov som dubbelprov och s_r beräknas. Detta ger repeterbarhet vid analys av rutinprover som har en normal matrisvariation av salt och partiklar vid olika haltnivåer.

Exempel – olika matriser

Data består av 73 analyser av dubbelprov som varierar mellan 2 $\mu\text{g/L}$ – 16000 $\mu\text{g/L}$. De flesta resultaten var lägre än 200 $\mu\text{g/L}$. Data finns i Bilaga 5 och är uppdelat i ett lägre område, < 30 $\mu\text{g/L}$ och ett högre område > 30 $\mu\text{g/L}$.

		Värde	Relativ $u(x)$	Kommentarer
Repeterbarhet, r				
Dubbelprov				
2-30 $\mu\text{g/L}$:	s_r	0,44 $\mu\text{g/L}$		n = 47
> 30 $\mu\text{g/L}$:	s_r		3,8 %	n = 26

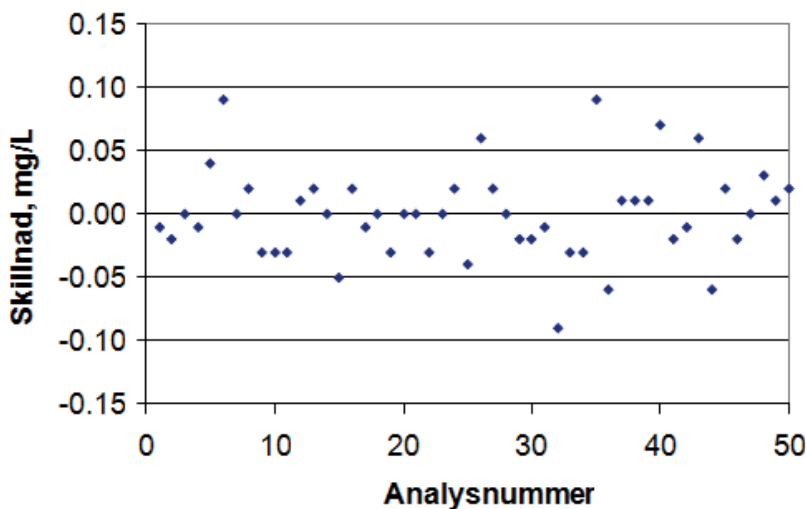
Eftersom uppskattningen från analyser av dubbelprover endast ger repeterbarhet (s_r), skall de kombineras med resultaten från de syntetiska kontrollproverna i avsnitt 5.2 för att ge en bättre uppskattning av s_{Rw} . Man kan märka att provmatrisen har en viss effekt på spridningen av resultat vid höga halter.

		Värde	$u(x)$	Kommentarer
Inom-lab reproducerbarhet, R_w				
Låg halt (2-15 $\mu\text{g/L}$)	s_{Rw}	0,5 $\mu\text{g/L}$ från kontrollprov och 0,44 $\mu\text{g/L}$ från dubbelprov	0,7 $\mu\text{g/L}$	Absolut $u(x) =$ $\sqrt{0.5^2 + 0.44^2}$
Hög halt (> 15 $\mu\text{g/L}$)	s_{Rw}	1,5 % från kontrollprov och 3,8 % från dubbelprov	4,1 %	Relativ $u(x) =$ $\sqrt{1.5^2 + 3.8^2}$

Exempel – instabila kontrollprov

I det här exemplet har dubbelprov för syre blivit analyserade vid 50 tillfällen. Primärdata finns i Bilaga 6. Variationen i koncentrationen är begränsad så man väljer att använda sig av en R-kort. Då det är viktigt att se skillnaden mellan det första och det andra resultatet beräknas **skillnaden** mellan den första och andra mätningen och ritas in i R-kort, se Figur 7. Standardavvikelsen för resultaten kan uppskattas med en sammanvägd standardavvikelse av dubbelproverna (se Bilaga 6), och blir i det här fallet 0,025. Kontrollgränserna på $\pm 2 s$ ligger därför på $0,025 \cdot 2,83 = 0,07$ [9]. Medelvärdet är 7,48 mg/L, och relativ $u(x)$ för repeterbarhet är 0,34 %.

Syre i havsvatten, duplikat



Figur 7. R-kort - Bestämning av syre i havsvatten - skillnaden mellan första och andra mätningen

Detta visar dock endast repeterbarhet, s_r för provtagning och mätning men det kommer också att finnas en "långtids" osäkerhetskomponent från variationen i kalibreringen (här används en titrering med tiosulfat för kalibrering av syresonden). För just den här mätningen är osäkerhetskomponenten från långtidsvariationen i kalibreringen svår att mäta eftersom inget stabilt referensmaterial är tillgängligt för löst syre. Ett sätt skulle vara att kalibrera samma tiosulfatlösning flera gånger under ett par dagars tid och använda variationen mellan resultaten. Här valde vi att uppskatta osäkerheten i långtidsvariationen med en kvalificerad gissning.

Den totala inom-lab reproducerbarheten för löst syre blir därför:

	Värde	Relativ $u(x)$	Kommentarer
Inom-lab reproducerbarhet, R_w			
Dubbla mätningar av naturliga prover, skillnader i R-diagram	s_r $s = 0,025 \text{ mg/L}$ $\bar{X} = 7,53 \text{ mg/L}$	0,34 %	Mätningar under 2000-2002, n= 50
Uppskattad variation från skillnader i kalibrering över en tidsperiod	$s = 0,5 \%$	0,5 %	Uppskattad baserad på erfarenhet
Sammanlagd relativ standardosäkerhet u_{Rw}			
Repeterbarhet + inom-lab reproducerbarhet i kalibrering	$\sqrt{0,34^2 + 0,5^2} = 0,60 \%$		

6 Metod- och laboratoriebias – $u(bias)$

I det här kapitlet redovisas tre sätt att uppskatta osäkerhet för biaskomponenter, nämligen 1) användningen av CRM, 2) deltagande i PT och 3) utbytesförsök.

ISO guiden för mätosäkerhet GUM [1] förutsätter att *resultatet från en mätning har korrigerats för alla kända (eng. recognised) signifikanta systematiska effekter* (GUM 3.2.4). Detta innebär att man vid utveckling av en metod skall undersöka, och om möjligt eliminera, alla kända orsaker till bias inom metodens omfattning. I många fall kan en framtagen metod fortfarande ha bias men bias kan variera beroende på ändring i matris eller halt. Att korrigera för en bias uppmätt på en referens kan inte rekommenderas generellt [15]. Frågan om bias korrektion tas även upp i ett infobladdokument *Treatment of an observed bias* från Eurachem, www.eurachem.org.

En uppmätt bias kan behandlas som en osäkerhetskomponent enligt VIM [10]⁴. Bias kan ofta vara både positiv och negativ. Även om bias är positiv för vissa matriser och negativ för andra, skall alla biasvärden i ett visst mätområde användas för att beräkna osäkerhetskomponenten, RMS_{bias} . Även om bias inte är signifikant eller noll måste man behandla den som en osäkerhetskomponent.

Två komponenter skall beräknas:

- 1) medelkvadratsumman (root mean square, RMS) av bias värdena [15]
- 2) medelvärdet av osäkerheten av det angivna/certifierade värdena, $u(Cref)$ eller $u(Cutbyte)$ ⁵

Osäkerheten av bias, $u(bias)$ kan uppskattas med

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2} \text{ där } RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n_{CRM}}}$$

och om bara ett CRM är använt måste också s_{bias} tas med. Antalet mätningar på CRM är n . Osäkerheten av bias, $u(bias)$ kan då bli uppskattad [16, 17] med

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

⁴ VIM 2.26 - *Measurement Uncertainty* NOTE 1... *Sometimes estimated systematic effects are not corrected for but, instead, associated measurement uncertainty components are incorporated*

⁵ Ett medelvärde används för att förenkla beräkningar. Ett sammanvägt värde skulle vara mer korrekt.

6.1 Certifierat referensmaterial

Regelbundna analyser av ett eller flera CRM kan användas för att uppskatta bias. Referensmaterialet skall vara analyserat i åtminstone 5 olika analytiska serier (t.ex. på 5 olika dagar) innan värdena används.

Ett CRM - I det här exemplet är det certifierade värdet $11,5 \pm 0,5$, konfidensintervallet är 95 %. Laboratoriets resultat är 11,9 med en relativ standardavvikelse på 2,2 %

<i>Osäkerhetskomponent från osäkerheten av det certifierade värdet, $u(Cref)$</i>	
Steg	Exempel
Omvandla konfidensintervallet till $u(Cref)$	Konfidensintervallet är $\pm 0,5$. Dela detta med 2 för att omvandla det till standardosäkerhet: $0,5/2 = 0,25$
Omvandla till relativt	$100 \cdot (0,25)/11,5 = 2,16 \%$

3	Bestäm metod- och laboratoriebias	$\text{bias} = 100 \cdot (11,9 - 11,5)/11,5 = 3,48 \%$ $s_{\text{bias}} = 2,2 \% \text{ (n=12)}$ $u(Cref) = 2,16 \%$
----------	--	--

4	Omvandla komponenter till standardosäkerhet $u(x)$	$u(\text{bias}) = \sqrt{(\text{bias})^2 + \left(\frac{s_{\text{bias}}}{\sqrt{n}}\right)^2} + u(Cref)^2 =$ $\sqrt{(3,48)^2 + \left(\frac{2,2}{\sqrt{12}}\right)^2} + 2,16^2 = 4,1 \%$
----------	--	--

Flera CRM - Om flera CRM används kommer vi få olika värden för bias. Osäkerheten på uppskattningen av bias, $u(\text{bias})$ kommer att beräknas på följande sätt (se också avsnitt 5.2):

3	Bestäm metod- och laboratoriebias	<p>bias CRM1 är 3,48 %, $s=2,2$ (n=12), $u(Cref)=2,16 \%$ bias CRM2 är -0,9 % $s=2,0$ (n=7), $u(Cref)=1,8 \%$ bias CRM3 är 2,5 %, $s=2,8$ (n=10), $u(Cref)=1,8 \%$</p> <p>För bias $RMS_{\text{bias}} = 2,53$ medel $u(Cref)=1,92 \%$</p>
----------	--	--

4	Omvandla komponenter till standardosäkerhet $u(x)$	$u(\text{bias}) = \sqrt{RMS_{\text{bias}}^2 + u(Cref)^2}$ $\sqrt{2,53^2 + 1,92^2} = 3,2 \%$
----------	--	---

6.2 Provningsjämförelser

I det här fallet används resultaten från provningsjämförelser (PT) på samma sätt som referensmaterial för att uppskatta $u(bias)$. För att få en så klar bild som möjligt över bias från resultaten av PT bör ett laboratorium delta på minst 6 gånger under ett rimligt tidsintervall.

Bias kan vara både positiv och negativ. Även om resultaten verkar ge positiv bias vid vissa tillfällen och negativ vid andra kan alla värden av bias användas för att uppskatta osäkerhetskomponenten, RMS_{bias} .

Det fortsatta tillvägagångssättet liknar det för referensmaterial. För referensmaterial används ett medelvärde över tid men för varje PT används bara **ett** resultat från laboratoriet. Den beräknade RMS_{bias} från PT blir därför ofta högre. Detta beror även på att det certifierade värdet för ett CRM är bättre definierat än ett angivet (eng. assigned) värde i en PT. I vissa fall blir den beräknade osäkerheten $u(Cref)$ från en PT för hög och inte användbar för att uppskatta $u(bias)$.

Osäkerhetskomponent från osäkerheten av det angivna värdet, $u(Cref)$	
Steg	Exempel
Ta fram standardavvikelsen mellan laboratorier, s_R och antalet laboratorier, n_{Lab} för varje PT,	I första PT är s_R 8,7 % och n_{Lab} 23.
Beräkna $u(Cref_i)$ för varje PT	$u(Cref_i) = \frac{s_{Ri}}{\sqrt{n_{Lab,i}}} = \frac{8.7\%}{\sqrt{23}} = 1,8\%$ <p>De andra fem $u(Cref_i)$ är 2.9 %, 1.7 %, 4.1 %, 3.0 % and 2.1 %</p>
Beräkna $u(Cref)$ som ett medelvärde av de enskilda $u(Cref_i)$ värdena.	<p>Antalet PT: $N = 6$.</p> $u(Cref) = \frac{\sum_{i=1}^N u(Cref_i)}{N} = 2.7\%$

Bias har varit +2 %, +7 %, -2 %, +3 %, +6 % och +5 %, i de 6 PT som laboratoriet har deltagit i.

3

Bestäm metod- och laboratoriebias

$$\text{RMS}_{\text{bias}} = 4,6 \%, \\ u(\text{Cref}) = 2,6 \%$$

4

Omvandla komponenter till standardosäkerhet $u(x)$

$$u(\text{bias}) = \sqrt{\text{RMS}_{\text{bias}}^2 + u(\text{Cref})^2} = \\ = \sqrt{4,6^2 + 2,6^2} = 5,3 \%$$

Om PT arrangören beräknar osäkerhet, U , på det angivna värdet t.ex. på det sätt som anges i ISO 13528 [18], skall $U/2$ användas som $u(\text{Cref}_i)$ för varje PT istället för att räkna med s_R och n_{Lab} .

KOMMENTAR: Nackdelen här är att man bara mäter upp en skillnad, d.v.s. $n = 1$ vilket ger större osäkerhet på bestämningen av bias. Är det möjligt att mäta flera gånger under en längre tidsperiod på prover från PT rekommenderas att lägga in medelvärdet av dessa mätningar.

6.3 Utbyte

Test av utbyte, till exempel utbyte av en standardtillsats till ett prov, kan användas för att uppskatta en komponent⁶ av bias [15].

I ett experiment är utbytena för en tillsats 95 %, 98 %, 97 %, 96 %, 99 % och 96 % för 6 olika provmatriser. Medelvärdet är 96,8 %. Tillsatsen av 0,5 ml görs med en mikropipett.

Osäkerhetskomponent från definitionen av 100 % utbyte, $u(\text{Cutbyte})$	
Steg	Exempel
Huvudkomponenter är osäkerheten på koncentration, $u(\text{conc})$ av standard och volym tillsatt med mikropipett $u(\text{vol})$	$u(\text{conc})$ - Certifikat $\pm 1,2$ % (95 % konf. gräns) ger = 0,6 % $u(\text{vol})$ - Detta värde kan normalt hittas i tillverkarens specifikationer, eller använd ännu hellre gränserna som specificerats i ditt laboratorium. Max bias 1 % (rektangulärt intervall) och repeterbarhet max 0,5 % $u(\text{vol}) = \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,5^2} = 0,76 \%$
Beräkna $u(\text{Cutbyte})$	$\sqrt{u(\text{conc})^2 + u(\text{vol})^2} = \sqrt{0,6^2 + 0,76^2} = 1,0 \%$

3 Bestäm metod- och laboratoriebias

Bias är -5 %, -2 %, -3 %, -4 %, -1 % och -4 %
 $RMS_{\text{bias}} = 3,44 \%$
 $u(\text{Cutbyte}) = 1,0 \%$

4 Omvandla komponenter till standardosäkerhet $u(x)$

$$u(\text{bias}) = \sqrt{RMS_{\text{bias}}^2 + u(\text{Cutbyte})^2} = \sqrt{3,44^2 + 1,0^2} = 3,6 \%$$

⁶ Några komponenter av bias ingår inte i utbytet, t.ex. bias på grund av låg selektivitet eller kontamination.

7 Reproducerbarhet mellan laboratorier, s_R

Om kravet på mätosäkerhet är lågt kan det vara möjligt att direkt använda s_R som ett ungefärligt värde på u_c [3, 4]. Den utvidgade osäkerheten $U = 2 \cdot s_R$. Detta kan vara en överskattning, beroende på kvalitén på laboratoriet. Det kan också vara en underskattning p.g.a. inhomogenitet hos prover eller variationer i matris.

7.1 Data från standardmetod

För att kunna ta ett värde direkt från standardmetoden måste laboratoriet visa att det kan prestera enligt standardmetoden [4], d.v.s. demonstrera kontroll av bias och verifikation av repeterbarheten, s_r . Reproducerbarhet i en standardmetod kan antingen anges som en standardavvikelse s_R eller som reproducerbarhetsgräns R och då blir $s_R = R/2,8$

Exemplet nedan är taget från ISO 15586 "Water Quality – Determination of trace elements by atomic absorption spectrometry with graphite furnace". Matrisen är avloppsvatten. Sammanlagd standardosäkerhet i avloppsvatten, u_c , är tagen från s_R från interlaboratoriejämförelser, angivna i ISO metoden⁷.

Tabell 2 ISO 15586 - Resultat från interlaboratoriejämförelse – Cd i vatten med grafitugn AAS. Avloppsvattnet är uppslutet av deltagarna i PT.

Cd		n_{Lab}	Avvikande värden	Angivet värde $\mu\text{g/L}$	Medel $\mu\text{g/L}$	Utbyte %	s_r %	s_R %
Syntetisk	Lägre	33	1	0,3	0,303	101	3,5	17,0
Syntetisk	Högre	34	2	2,7	2,81	104	1,9	10,7
Färskvatten	Lägre	31	2		0,572		2,9	14,9
Färskvatten	Högre	31	3		3,07		2,1	10,4
Avlopps- vatten		27	2		1,00		3,1	27,5

Mätstorhet	Sammanlagd osäkerhet u_c	Utvidgad osäkerhet U
Cd	$u_c = 27,5 \%$	$2 \cdot u_c = 55 \% \approx 60 \%$

⁷ I ISO 15586 anges relativ s som variationskoefficient, CV.

7.2 Data från provningsjämförelser

Provningsjämförelser (PT) är värdefulla redskap i utvärderandet av mätosäkerhet. Reproducerbarheten mellan laboratorier är normalt angiven direkt i rapporter från övningarna som s_R .

Data kan mycket väl användas av ett laboratorium som har presterat tillfredsställande i PT under förutsättning att dessa PT täcker alla relevanta osäkerhetskomponenter och steg - se ISO/IEC 17025 avsnitt 5.4.6.3 [6].

Tabell 3 Sammanfattande resultat (medelvärden och sammanvägd standardavvikelse) från 10 PT som Lab A har deltagit i. Reproducerbarheten är angiven absolut för pH, s_R och relativt för de andra parametrarna, s_R %.

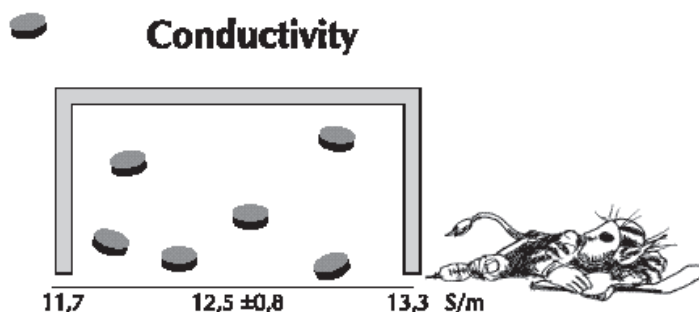
Parameter	Angivet värde	Lab A % avvikelse	s_R (abs)	s_R %	Antal lab	Borttaget
pH	7,64	-0,037	0,101	-	90	5
Konduktivitet, mS/m	12,5	-2,8	-	3,2	86	6
Alkalinitet, mmol/L	0,673	+2,3	-	3,9	60	3
Turbiditet, FNU	1,4	-9,1	-	14,2	44	3
Ammonium, µg/L	146	+2,2	-	8,8	34	5
Nitrat, µg/L	432	-1,6	-	3,7	39	6

I Tabell 3 ser vi att för konduktivitet är medelvärdet för resultatet från 10 PT 12,5 mS/m. Standardavvikelsen för reproducerbarhet är 3,2 %, vilket är en sammanvägd standardavvikelse för de olika PT. Detta värde kan tas som en uppskattning av sammanlagd osäkerhet d.v.s.

u_c (konduktivitet) = $s_R = 3,2$ % och $U = 2 \cdot 3,2 = 6,4 \approx 7$ % vid 12,5 mS/m.

Om vi tar resultaten för ammonium är medelvärdet 146 µg/L, och reproducerbarheten, s_R , är 8,8 %. Därför är $U = 2 \cdot 8,8 = 17,6 = 18$ % vid denna koncentration.

Kommentar: I avsnitt 3 är den utvidgade osäkerheten för ammonium 7 % vid användandet av en automatisk metod i ett laboratorium med god kompetens för denna mätning.



8 Exempel

I det här kapitlet finns praktiska exempel på hur mätosäkerhet kan beräknas genom att använda metoden i denna handbok.

8.1 Ammonium i vatten

Ammonium i vatten har redan behandlats i avsnitt 3, 4 och 7.2. Resultaten för de högre mätområdet är sammanställda i Tabell 4.

Tabell 4 Mätosäkerhet av ammonium i vatten – jämförelse av olika beräkningar

Osäkerhetsberäkningar baserade på	Relativ utvidgad osäkerhet, U	Kommentar
Kontrollprov + PT	± 7 %	Osäkerhet för ett bra laboratorium- område > 30 ug/L.
PT	± 18 %	Generell osäkerhet bland laboratorier – nivå 150 ug/L

8.2 BOD i avloppsvatten

Biologisk syreförbrukning, BOD, är en standardparameter vid analys av avloppsvatten. Detta exempel visar hur data från en vanlig intern kvalitetskontroll kan användas tillsammans med data från CRM eller PT för att beräkna mätosäkerheten. Resultaten är sammanställda i Tabell 5.

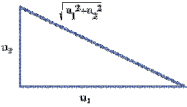
Tabell 5 Mätosäkerhet av BOD i vatten - jämförelse av olika beräkningar

Osäkerhetsberäkningar baserade på	Relativ utvidgad osäkerhet, U	Kommentar
Kontrollprov + CRM	± 10 %	
Kontrollprov + PT	± 10 %	n = 3 från - opålitlig uppskattning
PT	± 16 %	Generell osäkerhet bland laboratorier

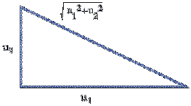
För BOD vid höga koncentrationer, vid användandet av analysmetoden med utspädning, är de största felkällorna de befintliga syremätningarna och variationen i kvalitet på ymplösningen. Dessa fel kommer att vara inkluderade i beräkningarna.

Primärdata från den interna kvalitetskontrollen med CRM, som används vid beräkningarna visas i Bilaga 7.

Exempel A BOD med intern kvalitetskontroll + ett CRM

Steg	Utförande	Exempel: BOD i avloppsvatten
1	Specificera mätstorhet, mätområde och önskad osäkerhet. Välj rel/abs beräkning.	BOD i avloppsvatten, mätt med EN1899-1 (metod med utspädning, ympning och ATU). Kravet på osäkerhet är $\pm 20\%$. Relativ osäkerhet beräknas.
2	Bestäm $u(R_w)$ A kontrollprov B möjliga steg som inte omfattas av kontrollprov	A: Kontrollprovet, som är ett CRM, ger en $s = 2,6\%$ vid en halt av 206 mg/L O_2 . $s = 2,6\%$ används också när gränserna i kontrolldiagram sätts. B: Analysen av kontrollprovet omfattar alla analytiska steg efter provtagning
3	Bestäm bias komponenter	CRM är certifierat till $206 \pm 5 \text{ mg/L O}_2$. Medelvärdet $214,8 \text{ mg/L}$. Alltså finns det en bias $+8,8 \text{ mg/L}$ eller $4,3\%$. s_{bias} är $2,6\%$ ($n=19$) $u(Cref)$ är $5 \text{ mg/L}/2 = 2,5 \text{ mg/L}$ som blir $1,2\%$ vid en nivå på 206 mg/L .
4	Omvandla komponenter till standardosäkerhet, $u(x)$	$u(R_w) = 2,6\%$ $u(bias) = \sqrt{bias^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2} + u(Cref)^2$ $= \sqrt{4,3^2 + \left(\frac{2,6}{\sqrt{19}}\right)^2} + 1,2^2 = 4,5\%$
5	Beräkna sammanlagd standardosäkerhet, u_c 	$u_c = \sqrt{2,6^2 + 4,5^2} = 5,2\%$
6	Beräkna utvidgad osäkerhet, $U = 2 \cdot u_c$	$U = 2 \cdot 5,2 = 10,4 \approx 10\%$

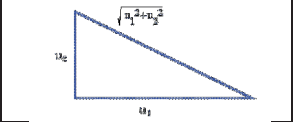
Exempel B: BOD med intern kvalitetskontroll + PT

Steg	Utförande	Exempel: BOD i avloppsvatten
1	Specificera mätstorhet, mätområde och önskad osäkerhet. Välj rel/abs beräkning.	BOD i avloppsvatten, mätt med EN1899-1 (metod med utspädning, ympning och ATU). Kravet på osäkerhet är $\pm 20\%$. Relativ osäkerhet beräknas.
2	Bestäm $u(R_w)$ A kontrollprov B möjliga steg som inte omfattas av kontrollprov	A: Kontrollprovet, som är ett CRM, ger en s av $2,6\%$ vid en halt av 206 mg/L O_2 . $s = 2,6\%$ används också när gränserna på kontrolldiagrammet sätts. B: Analysen av kontrollprovet omfattar alla analytiska steg efter provtagning
3	Bestäm bias komponenter	$RMS_{bias} = 3,76$ $u(Cref) = \frac{s_R}{\sqrt{n_{lab}}} = \frac{7,9}{\sqrt{22,3}} = 1,67$
4	Omvandla komponenter till standardosäkerhet, $u(x)$	$u(R_w) = 2,6\%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2} = \sqrt{3,76^2 + 1,67^2} = 4,11\%$
5	Beräkna sammanlagd standardosäkerhet, u_c 	$u_c = \sqrt{2,6^2 + 4,11^2} = 4,86\%$
6	Beräkna utvidgad osäkerhet, $U = 2 \cdot u_c$	$U = 2 \cdot 4,86 = 9,7 \approx 10\%$

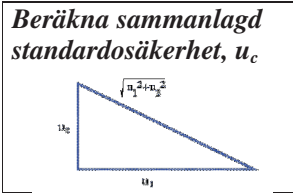
8.3 PCB i sediment

I det här exemplet är $u(R_w)$ uppskattad från ett kontrollprov och $u(\text{bias})$ är uppskattad från två olika källor: i det första exemplet från analys av CRM och i det andra från deltagande i PT. Provberedningen är en stor felkälla och det är därför viktigt att detta steg är inberäknat i beräkningarna. Antalet PT är för få för att få en god uppskattning.

Exempel C: PCB med intern kvalitetskontroll + ett CRM

Steg	Utförande	Exempel: PCB i sediment
1	Specificera mätstorhet, mätområde och önskad osäkerhet. Välj rel/abs beräkning.	Summan av 7 PCB i sediment med extraktion och GC-MS (SIM). Krav på utvidgad osäkerhet är $\pm 20\%$. Relativ osäkerhet beräknas.
2	Bestäm $u(R_w)$ A kontrollprov B möjliga steg som inte omfattas av kontrollprov	A: Kontrollprovet, som är ett CRM, ger en $s_{Rw} = 8\%$ vid en halt av $150 \mu\text{g/kg}$ torrt ämne. $s_{Rw} = 8\%$ används också när gränserna i kontrolldiagrammen sätts. B: Analysen av kontrollprovet inberäknar alla steg förutom torkning av provet för att bestämma torrvikten. Osäkerhetsbidraget från det steget anses som litet.
3	Bestäm bias komponenter	CRM är certifierat till $152 \pm 14 \mu\text{g/kg}$. Medelvärde från kontrolldiagrammet är 144. Alltså finns det en bias = $5,3\%$. $s_{bias} = 8\%$ ($n=22$) $u(Cref)$ $14 \mu\text{g/kg}/1,96$, vilket är $4,7\%$ relativt
4	Omvandla komponenter till standardosäkerhet, $u(x)$	$u(R_w) = 8\%$ $u(bias) = \sqrt{bias^2 + \frac{s_{bias}^2}{\sqrt{n}} + u(Cref)^2}$ $= \sqrt{5,3^2 + \left(\frac{8}{\sqrt{22}}\right)^2 + 4,7^2} = 7,29$
5	Beräkna sammanlagd standardosäkerhet, u_c 	$u_c = \sqrt{8^2 + 7,29^2} = 10,8\%$
6	Beräkna utvidgad osäkerhet, $U = 2 \cdot u_c$	$U = 2 \cdot 10,8 = 21,6 \approx 22\%$

Exempel D: PCB med intern kvalitetskontroll + PT

Steg	Utförande	Exempel: PCB i sediment
1	<p>Specificera mätstorhet, mätområde och önskad osäkerhet. Välj rel/abs beräkning.</p>	<p>Summan av 7 PCB i sediment vid utvinning och GC-MS(SIM). Krav på utvidgad osäkerhet är 20 %. Relativ osäkerhet beräknas.</p>
2	<p>Bestäm $u(R_w)$ A kontrollprov</p> <p>B möjliga steg som inte omfattas av kontrollprov</p>	<p>A: Kontrollprovet, som är ett stabilt material framtaget av laboratoriet, ger $s_{Rw} = 8\%$ vid en halt av $150 \mu\text{g/kg}$ torrt ämne. $s_{Rw} = 8\%$ används också när gränserna i kontrolldiagrammet sätts. B: Analysen av kontrollprovet inberäknar alla steg förutom torkning av prov för att bestämma torrvikten. Osäkerhetsbidraget från det steget anses litet och är inte redovisat.</p>
3	<p>Bestäm bias komponenter</p>	<p>Deltagande i tre PT med liknande halter som i den interna kvalitetskontrollen. Bias i de tre övningarna har varit: -2%, -12% och -5%. $RMS_{bias} = 7,6\%$ s_R i de tre övningarna har varit 12%, 10% och 11%, i genomsnitt $s_R = 11\%$ ($n=14$) $u(Cref) = \frac{11}{\sqrt{14}} = 2,9\%$</p>
4	<p>Omvandla komponenter till standardosäkerhet, $u(x)$</p>	<p>$u(R_w)$ är 8% $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2} = \sqrt{7,6^2 + 2,9^2} = 8,1\%$</p>
5	<p>Beräkna sammanlagd standardosäkerhet, u_c</p> 	<p>$u_c = \sqrt{8^2 + 8,1^2} = 11,4$</p>
6	<p>Beräkna utvidgad osäkerhet, $U = 2 \cdot u_c$</p>	<p>$U = 2 \cdot 11,4 = 22,8 \approx 23\%$</p>

Sammanfattning – mätosäkerhetsberäkning för PCB

PCB i sediment vid utvinning och GC-MS (SIM)

Mätosäkerhet U (95 % konfidensintervall) är uppskattad till ± 23 % (relativt) för 7 PCB i sediment vid en halt av 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ torrsvikt. Kundens krav är ± 20 %. Beräkningarna är baserade på intern kvalitetskontroll vid användning av ett stabilt prov, CRM och deltagandet i ett begränsat antal PT.

		Värde	$u(x)$	Kommentarer
Inom-lab reproducerbarhet, R_w				
Kontrollprov $\bar{x} = 160 \mu\text{g}/\text{kg}$ torrsvikt	$u(R_w)$	12,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ torrsvikt	8 %	
Andra komponenter		för små för att redovisas		
Metod och laboratoriebias				
CRM	$u(\text{bias})$	Bias: 5,3 % $s_{\text{bias}} = 8$; $n = 22$ $u(\text{Cref}) = 4,7$ %	$u(\text{bias}) = 7,29$	$u(\text{bias}) = \sqrt{\left(\frac{\text{bias}}{\sqrt{3}}\right)^2 + \frac{s_{\text{bias}}^2}{n} + u(\text{Cref})^2}$
PT $n = 3$	$u(\text{bias})$	$RMS_{\text{bias}} = 7,6$ $u(\text{Cref}) = 2,9$ %	$u(\text{bias}) = 8,1$	$u(\text{bias}) = \sqrt{RMS_{\text{bias}}^2 + u(\text{Cref})^2}$

Kombinerad osäkerhet, u_c , är beräknad från intern kvalitetskontroll och den maximala $u(\text{bias})$ från PT.

Mätning	Kombinerad osäkerhet u_c	Utvidgad osäkerhet U
PCB	$u_c = \sqrt{8^2 + 8,1^2} = 11,4$	$U = 2 \cdot u_c = 2 \cdot 11,4 = 22,8 \approx 23$ %

Slutsats: I det här fallet ger beräkningen av $u(\text{bias})$ ett liknande resultat oberoende av om CRM eller PT används. Ibland kan PT ge betydligt högre värden och det kan i sådana fall vara mer korrekt att använda sig av CRM.

9 Rapportera mätosäkerhet

Detta är ett exempel på hur en analysrapport kan se ut när mätosäkerheten rapporteras tillsammans med resultatet. Företagets och ackrediteringsorganisationens logotyper är utelämnade och rapporten innehåller inte all information som normalt krävs av ett ackrediterat laboratorium. För att underlätta för kunden rekommenderas att man rapporterar antingen relativa eller absoluta osäkerheter. Här rapporteras absolut osäkerhet.

Analysrapport

Provmärkning: P1 – P4

Prover mottagna: 14 december 2002

Analys period: 14 – 16 december 2002

Resultat

NH₄-N (µg/L):

Prov	Resultat	U	Metod
P1	103	± 7	23B
P2	122	± 9	23B
P3	12	± 2	23B
P4	14	± 2	23B

TOC (mg/L)

Prov	Resultat	U	Metod
P1	40	± 4	12-3
P2	35	± 4	12-3
P3	10	± 1	12-3
P4	9	± 1	12-3

Undertecknad: Dr Anna Lys

Laboratoriet skall också förbereda ett kort meddelande, där man förklarar hur mätosäkerheten har beräknats för de olika parametrarna. Normalt skall ett sådant förklarande brev utdelas till alla stamkunder och till andra kunder som frågar efter information. Ett exempel finns nedan:

Meddelande om mätosäkerhet vid Dr. Anna Lys laboratorium

Mätosäkerhet:

U = utvidgad mätosäkerhet, uppskattad från resultat av intern kvalitetskontroll, provningsjämförelser och analyser av referensmaterial och angivet med en täckningsfaktor 2 för att nå ca 95 % konfidens.

NH₄-N:

U är uppskattad till 7 % över 30 µg/L och till 2 µg/L under 30 µg/L.

TOC:

U är uppskattad till 10 % över hela koncentrationsområdet.

Referenser:

- B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, E. Sahlin, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017. www.nordtest.info
- ISO 11352:2012 Water quality — Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data.

10 Referenser

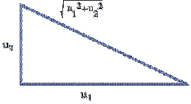
- 1 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO, Geneva (1993). (ISBN 92-67-10188-9) Nyutgiven som ISO Guide 98-3 (2008), kan också laddas ner från www.bipm.org som JCGM 100:2008.
- 2 EA-4/16: EA guideline on the expression of uncertainty in quantitative testing, (2003), www.european-accreditation.org.
- 3 EUROLAB Technical Report 1/2007, Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. EUROLAB (2007), www.eurolab.org.
- 4 ISO 21748, Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation, ISO, Geneva (2017).
- 5 ISO 11352, Water quality -- Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data, ISO, Geneva (2012).
- 6 ISO/IEC 17025, General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories, ISO, Geneva (2005).
- 7 S. L. R. Ellison and A. Williams (Eds). Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, (2012) ISBN 978-0-948926-30-3, www.eurachem.org.
- 8 V J Barwick and E Prichard (Eds), Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3 (2011). ISBN 978-0-948926-29-7, www.eurachem.org.
- 9 H. Hovind, B. Magnusson, M. Krysell, U. Lund, and I. Mäkinen, Internal Quality Control - Handbook for Chemical Laboratories, Nordtest technical report 569 Edition 4 (2011). www.nordtest.info.
- 10 ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM). ISO, Geneva, (2007), <http://www.bipm.org> as JGCM 200:2008.
- 11 M. Thompson and S.L.R. Ellison, Dark uncertainty, Accred Qual Assur (2011) 16: 483.
- 12 EN ISO 11732, Water quality -- Determination of ammonium nitrogen by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection, ISO, Geneva (2005).
- 13 T. Näykki, A. Virtanen and I. Leito, Software support for the Nordtest method of measurement uncertainty evaluation, Accred Qual Assur, (2012) 6: 603–612 .
- 14 B. Magnusson and M. Koch, Use of characteristic functions derived from proficiency testing data to evaluate measurement uncertainties, Accred Qual Assur (2013) 17:399–403.

- 15 B. Magnusson, S. L. R. Ellison, Treatment of uncorrected measurement bias in uncertainty estimation for chemical measurements, *Anal Bioanal Chem*, (2008) 390:201-213.
- 16 V. J. Barwick and S. L. R. Ellison, Measurement uncertainty: Approaches to the evaluation of uncertainties associated with recovery, *Analyst*, (1999) 124, 981-990.
- 17 E. Hund, D.L. Massart and J. Smeyers-Verbeke, Operational definitions of uncertainty. *TrAC*, (2001) 20 (8).
- 18 ISO 13528 Statistical methods for use in interlaboratory comparison by proficiency testing, ISO, Geneva (2015).
- 19 ISO 5725-1-6, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods, ISO, Geneva (1994).
- 20 C. Grøn, J. Bjerre Hansen, B. Magnusson, A. Nordbotten, M. Krysell, K. Jebjerg Andersen, U. Lund Nordtest 604, Uncertainty from sampling - A NORDTEST handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation Nordtest technical report 604 (2007), www.nordtest.info.
- 21 R. Bettencourt da Silva and A. Williams (Eds), *Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement*, (1st ed. 2015), www.eurachem.org.

11 Bilagor

11.1 Bilaga 1: Flödesschema för beräkningar

Innan du börjar: Identifiera alltid de viktigaste felkällorna för att försäkra dig om att de är inkluderade i beräkningarna.

Steg	Utförande	Mätstorhet:
1	Specificera mätstorhet, mätområde och önskad osäkerhet. Välj rel/abs beräkning.	(mätstorhet) i (matris) av (metod) Kundens krav på utvidgad osäkerhet är \pm _ %.
2	Bestäm $u(R_w)$ A kontrollprov B möjliga steg som inte omfattas av kontrollprov	A: B:
3	Bestäm bias komponenter	
4	Omvandla komponenter till standardosäkerhet $u(x)$	
5	Beräkna sammanlagd standardosäkerhet, u_c 	
6	Beräkna utvidgad osäkerhet, $U = 2 \cdot u_c$	

11.2 Bilaga 2: Sammanfattning – mätosäkerhetsberäkning

(mätstorhet) i (matris) av (metod)

Mätosäkerhet U (95 % konfidensintervall) är uppskattad till \pm _ % (relativt) för (mätstorhet) i (matris) vid en halt av _ (enhet). Kundens krav är \pm _ %.

Beräkningarna är baserade på (kontrollprov/kontrollgränser/CRM/PT/annan).

		Värde	Relativ $u(x)$	Kommentarer
Inom-laboratorie reproducerbarhet, R_w				
Kontrollprov $\bar{X} = (\text{konc})$ (enhet)	S_{Rw}			
Andra komponenter				
Metod- och laboratoriebias				
CRM	bias			
PT	bias			
Utbytesförsök	bias			
Reproducerbarhet mellan laboratorier				
Interlaboratorie-jämförelser	S_R			
Standardmetod	S_R			

Kombinerad osäkerhet, u_c , är beräknad från __ och bias från __.

Mätstorhet	Kombinerad osäkerhet u_c	Utvidgad osäkerhet U
		$2 \cdot u_c =$

11.3 Bilaga 3: Felmodell använd i denna handbok

Denna modell är en förenkling av modellen presenterad i ISO guide [4]:

$$y = m + (\delta + b) + e$$

y mätresultat av ett prov

m förväntat värde för y

δ metodbias

b laboratoriebias – osäkerheten för dessa är kombinerad till $u(bias)$

e slumpmässiga fel vid inom-laboratorie reproducerbarhetsförhållande, R_w

Osäkerhetsuppskattning i avsnitt 3 till 6

$$u(y)^2 = u(R_w)^2 + u(bias)^2$$

$u(R_w)^2$	Den uppskattade variationen av inom-lab reproducerbarhet - intermediär precision. I ISO guide används repeterbarhet, s_r som en uppskattning av e .
$u(bias)^2$	Den uppskattade variationen av metodbias och laboratoriebias.

Osäkerhetsuppskattning i avsnitt 7

Den kombinerade osäkerheten $u(y)$ eller u_c kan också uppskattas från reproducerbarhetsdata.

$$u(y)^2 = s_L^2 + s_r^2 = s_R^2 \text{ - ekvation A6 ref. /8/}$$

där s_R^2 är den uppskattade variationen mellan laboratorier - reproducerbarhet,

där s_L^2 är antingen den uppskattade variationen av B om en metod används av alla laboratorier eller en uppskattad variation av B och δ om flera olika metoder har använts i interlaboratoriejämförelsen och

s_r^2 är den uppskattade variationen av e .

Kommentar

För prover som är inhomogena och har stora variationer i matris kan uppskattningen av mätosäkerhet bli för låg. Vi rekommenderar därför användandet av repeterbarhetsgräns för analys av dubbelprov $r = 2.8 \cdot s_r$ för att kontrollera inhomogena prov.

11.4 Bilaga 4: Osäkerhet av bias för NH₄-N i avsnitt 3.2

Resultat för ett laboratorium från PT för NH₄-N i vatten.

PT	Angivet värde x _{ref}	Laboratorie resultat x _i	Bias ⁹ (skillnad)	s _R	Antal lab	u(Cref _i)
	µg/L	µg/L	%	%		%
1999 1	81	83	2.5	10	31	1.80
2	73	75	2.7	7	36	1.17
2000 1	264	269	1.9	8	32	1.41
2	210	213	1.4	10	35	1.69
2001 1	110	112	1.8	7	36	1.17
2	140	144	2.9	11	34	1.89
\bar{x}			+ 2.20	Medel u(Cref)		1.52
RMS _{bias}			2.26			

$$u(\text{RMS}) \text{ av bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}} = \sqrt{\frac{2,5^2 + 2,7^2 + \dots + 2,9^2}{n}} = 2,26 \text{ \% (rel)}$$

$$u(\text{Cref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(\text{Cref}_i)}{N} = \frac{1.80 + 1.17 + 1.41 + 1.69 + 1.17 + 1.89}{6} = 1.52\%$$

Ett t-test visar att bias (+2,20 %) inte är signifikant om man tar hänsyn till osäkerheten på det angivna värdet som är 1,52 %

Om det angivna värdet är ett medianvärde eller ett robust medelvärde, bör standardavvikelsen multipliceras med en faktor 1,25 för att motsvara s_R som beskrivs i denna handbok. [18].

Om PT arrangören rapporterar en utvidgad mätosäkerhet, U, för det angivna värdet enligt ISO 13528 [18] eller liknade, skall U/2 användas som u(Cref_i) för varje PT istället för att beräkna osäkerheten med s_R och n_{Lab}.

⁹ Se kommentar i avsnitt 6.2.

11.5 Bilaga 5: Primärdata för NH₄-N - duplikat

Primärdata för avsnitt 4.2 och 5.3 – Uppskattning av s_r från duplikat, absolut s vid låga halter och relativ s vid 'höga' halter.

Koncentration < 30 µg/L		
X ₁	X ₂	s
µg/L	µg/L	µg/L
7,46	7,25	0,15
9,01	9,17	0,11
3,60	3,10	0,35
6,48	6,48	0,00
14,49	14,12	0,26
10,84	10,89	0,04
4,61	5,00	0,28
2,60	2,42	0,13
2,80	2,62	0,13
5,84	6,19	0,25
2,12	2,50	0,27
2,30	2,11	0,13
2,52	2,89	0,26
3,71	3,71	0,00
7,43	7,43	0,00
8,83	8,51	0,23
9,12	8,79	0,23
8,24	7,90	0,24
2,62	2,78	0,11
3,33	3,33	0,00
2,69	2,69	0,00
12,09	12,09	0,00
4,24	4,24	0,00
10,49	10,64	0,11
3,68	3,52	0,11
9,37	9,37	0,00
2,22	2,06	0,11
6,10	6,10	0,00
2,96	2,86	0,07
14,02	13,70	0,23
4,24	3,62	0,44
5,10	4,61	0,35
2,78	2,62	0,11
8,52	6,81	1,21
12,82	14,05	0,87
3,17	2,40	0,54
11,28	11,43	0,11
14,31	13,82	0,35
4,01	4,48	0,33
3,27	3,58	0,22
9,98	10,29	0,22
12,56	13,66	0,78
16,2	16,6	0,28
28,8	28,7	0,07
15,8	18,5	1,91
17,7	16,7	0,71
3,35	2,88	0,33
	Pooled s	0,44

Koncentration > 30 µg/L			
x ₁	x ₂	s	Relative s
µg/L	µg/L	µg/L	%
37,6	36,9	0,49	1,3
4490	4413	54,45	1,2
136	125	7,78	6,0
62,6	62,3	0,21	0,3
159	159	0,00	0,0
16540	16080	325,27	2,0
31,3	30,1	0,85	2,8
58,5	60,1	1,13	1,9
741	796	38,89	5,1
130	127	2,12	1,7
29,4	29,2	0,14	0,5
1372	1388	11,31	0,8
36,6	44,7	5,73	14,1
22,6	23,4	0,57	2,5
34,8	33,2	1,13	3,3
92,9	94,0	0,78	0,8
40,6	42,2	1,13	2,7
80,4	86,4	4,24	5,1
78,2	73,8	3,11	4,1
48,9	50,9	1,41	2,8
36,6	35,3	0,92	2,6
51,9	52,2	0,21	0,4
198	207	6,36	3,1
70,3	69,2	0,78	1,1
29,9	30,6	0,49	1,6
31,9	32,4	0,35	1,1
		Pooled s %	3,8

11.6 Bilaga 6: Primärdata för syre i avsnitt 5.3

Data till Figur 7 - syre i havsvatten. Variationsbredd motsvarar det absoluta värdet av skillnaden mellan Resultat 1 och Resultat 2. En sammanvägd s beräknas från s beräknat från varje duplikat.

x_1	x_2	Variationsvidd	s	s
mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	%
8,90	8,91	-0,01	0,007	0,079
8,99	9,01	-0,02	0,014	0,157
8,90	8,90	0,00	0,000	0,000
9,11	9,12	-0,01	0,007	0,095
8,68	8,64	0,04	0,028	0,380
8,60	8,51	0,09	0,064	0,826
8,61	8,61	0,00	0,000	0,000
8,02	8,00	0,02	0,014	0,177
7,05	7,08	-0,03	0,021	0,275
6,98	7,01	-0,03	0,021	0,265
7,13	7,10	0,03	0,021	0,252
6,79	6,78	0,01	0,007	0,083
6,55	6,55	0,00	0,000	0,000
6,53	6,53	0,00	0,000	0,000
4,68	4,68	0,00	0,000	0,000
5,28	5,33	-0,05	0,035	0,399
7,42	7,40	0,02	0,014	0,133
7,62	7,63	-0,01	0,007	0,064
5,88	5,88	0,00	0,000	0,000
6,03	6,06	-0,03	0,021	0,198
6,33	6,33	0,00	0,000	0,000
5,90	5,90	0,00	0,000	0,000
6,24	6,27	-0,03	0,021	0,179
6,02	6,02	0,00	0,000	0,000
9,13	9,11	0,02	0,014	0,098
9,10	9,14	-0,04	0,028	0,192
8,50	8,44	0,06	0,042	0,290
8,73	8,71	0,02	0,014	0,093
8,09	8,09	0,00	0,000	0,000
7,56	7,58	-0,02	0,014	0,094
6,30	6,32	-0,02	0,014	0,097
6,43	6,44	-0,01	0,007	0,047
7,25	7,34	-0,09	0,064	0,401
7,25	7,31	-0,06	0,042	0,262
8,00	8,03	-0,03	0,021	0,125
8,38	8,29	0,09	0,064	0,362
9,23	9,29	-0,06	0,042	0,229
9,09	9,08	0,01	0,007	0,038
9,37	9,36	0,01	0,007	0,037
9,38	9,37	0,01	0,007	0,036
9,32	9,25	0,07	0,049	0,249
8,47	8,49	-0,02	0,014	0,072
8,27	8,28	-0,01	0,007	0,036
8,37	8,31	0,06	0,042	0,210
8,09	8,15	-0,06	0,042	0,208
8,05	8,03	0,02	0,014	0,068
7,38	7,4	-0,02	0,014	0,069
7,49	7,49	0,00	0,000	0,000
4,52	4,49	0,03	0,021	0,110
4,45	4,44	0,01	0,007	0,036
4,29	4,27	0,02	0,014	0,071
		Sammanvägd s	0,025	0,205

11.7 Bilaga 7: Primärdata för BOD i exempel 7.2

Resultat i mg/L O₂ förbrukning. Det certifierade värdet med utvidgad mätosäkerhet är 206 ± 5 mg/L. Eftersom medelvärdet av två resultat alltid rapporteras för vanliga prover är s också beräknad från medelvärdet av varje dubbelprov i den interna kvalitetskontrollen.

Datum	x₁	x₂	Medel
	mg/L	mg/L	mg/L
2000-12-09	219	215	217
2001-03-01	206	221	214
2001-03-01	221	210	216
2001-04-01	215	207	211
2001-09-05	199	218	209
2001-09-19	224	212	218
2001-10-16	216	213	215
2001-01-07	196	215	206
2001-11-28	210	207	209
2001-12-11	228	223	226
2001-12-13	207	229	218
2002-01-15	207	208	208
2002-01-22	224	214	219
2002-01-30	201	214	208
2002-02-11	219	223	221
2002-03-06	217	218	218
2002-09-18	206	228	217
2002-10-01	215	226	221
		Medel	214.8
		<i>s</i>	5.6
		<i>s %</i>	2.6

11.8 Bilaga 8: Räkneschema för Nordtest handbok

Mätosäkerhet från kontrollprov och valideringsdata

Analysmetodens interna namn	
Vad mäts?	
Mätområden	Mätosäkerhet halt (abs) eller relativt*
Mätområde 1	
Mätområde 2	
Mätområde 3	
Kortfattad beskrivning av metoden	
Motsvarande standardmetod	
Uppdragsgivarens krav på mätosäkerhet?	

*Normalt anges mätosäkerheten absolut vid halter nära rapporteringsgränsen. För högre halter kan man oftast för instrumentella metoder prova att ange mätosäkerheten relativt i procent av halten.

Reproducerbarhet inom laboratoriet $u(Rw)$

Kontrollprov:	Låg halt	Mellan	Hög halt
Kontrollprovets sammansättning			
Medelvärde			
Standardavvikelse, s			
Antal bestämningar, n			
Antal månader			
Teoretiskt börvärde			

Första uppskattning av s_{Rw} görs utifrån varningsgränserna

Varningsgränser \pm			
$s_{Rw} = \frac{\text{varningsgränser}}{2} =$	Halt (abs)		
	% rel		

Lista över skillnader i utförande eller uppträdande mellan okända prover och kontrollprov, om möjligt med uppskattning av storlek

	Felkälla	Storlek	U
1			
2			
3			
4			

Skillnaderna kan vara t.ex. provvolym, provmatris, instabilitet hos provet, inhomogenitet, temperatur, föroreningar som påverkar resultatet mm. **Om** det finns viktiga skillnader kan en utökad inom-lab reproducerbarhet beräknas nedan

Uppskattning av $u(Rw)$

Kontrollprov:			
$u(Rw) = \sqrt{(s_{Rw})^2 + s_{bidrag}^2} =$			

Bias – metod- och laboratoriebias från CRM

Bias är systematiskt fel eller avvikelse från ett riktvärde. Använd en sida för varje matris eller haltområde

Haltområde:

CRM – Certifierat referensmaterial

Osäkerheten i det angivna värdet $u(Cref) = U(Cref)/2$

CRM	Eget lab resultat		Cert. värde	U(Cref) 95 %	u(Cref)	N	bias = Lab – CRM
	Medel	s					

Om man bara har **ett** referensmaterial har man bara en bias men flera mätningar och skall då använda följande ekvation:

$$\text{ett CRM} - u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2}$$

där n = antalet mätningar på referensmaterialet

Flera referensmaterial - standardosäkerheten i det angivna värdet $u(Cref) = U(Cref)/2$

CRM	Eget lab resultat		Cert. värde	U(Cref) 95 %	u(Cref) = U(Cref)/2	bias = Lab – CRM	%Relativ bias
	Medel	s					
Rot(=RMS _{bias})							

n_{CRM} = antal CRM prover

Roten ur kvadratisk medelvärde (Root Mean Square) $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n_{CRM}}} =$

Medelvärdet av $u(Cref) =$

$$\text{flera CRM} - u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2} =$$

Bias – metod- och laboratoriebias från provningsjämförelse

Bias är systematiskt fel eller avvikelse från ett riktvärde. Använd en sida för varje matris eller **haltområde**.

Haltområde:

Från provningsjämförelser

CV%, s_R för de senaste tio provningsjämförelserna – minimum sex!

Se Appendix 4 i Nordtests handbok för jämförelse. Sorten är =

Vid PT erhålls inte en bias då det är bara en mätning utan en differens. Vi räknar det dock som en bias. Det kan ge en överskattning av mätosäkerheten.

År	Prov nr	Eget lab värde	Rikt-värde	Differens = Lab - riktvärde	Relativ differens		n_{Lab}	s_R
RMS_{bias}						Medel		

Antal provningsjämförelser, N_{PT} =

Roten ur kvadratisk medelvärde (Root Mean Square)

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{N_{PT}}} =$$

Osäkerheten i det angivna värdet är

$$u(Cref) = \frac{\sum_{i=1}^N u(Cref_i)}{N_{PT}} \quad \text{där} \quad u(Cref_i) = \frac{s_{Ri}}{\sqrt{n_{Lab,i}}}$$

Beräkning av u(bias)

Se kapitel 6 i Nordtests handbok för jämförelse.

$$\text{Från provningsjämförelser} \quad u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2} =$$

Beräkning av utvidgad mätosäkerhet U

$$U = 2 \cdot u_c = 2 \cdot \sqrt{u(Rw)^2 + (u(bias))^2}$$

där u_c = sammanlagd (combined) standardosäkerhet

Låg halt – Mätosäkerhet:

<i>Bias från</i>	$u(Rw)$	$u(bias)$	u_c	Utvidgad Mätosäkerhet $U = 2 \cdot u_c$
CRM				
PT				

Medel halt – Mätosäkerhet:

<i>Bias från</i>	$u(Rw)$	$u(bias)$	u_c	Utvidgad Mätosäkerhet $U = 2 \cdot u_c$
CRM				
PT				

Hög halt – Mätosäkerhet:

<i>Bias från</i>	$u(Rw)$	$u(bias)$	u_c	Utvidgad Mätosäkerhet $U = 2 \cdot u_c$
CRM				
PT				

Lista över de största bidragen till mätosäkerhet, om möjligt med uppskattning av storlek i halt (t.ex. mg/L) eller i % (rel.) av mätvärdet.

	Felkälla	Storlek
1		
2		
3		
4		

11.9 Bilaga 9: Exempel på utskrift från programmet MUKit



Step	Action	Determination of ammonium in water	2012-10-22
1	Specify Measurand	Analyte measured: Ammonium Concentration range: 30 - 1000 µg/L Matrix: Water Analysis method: EN/ISO 11732	
2	Quantify within-laboratory reproducibility, $u(R_w)$ Control sample that covers all the steps in the analytical process	Control samples: Matrix: Water Period of measurements: 2001-01-01 - 2002-01-01 Number of control samples: 135 Average concentration: 200 µg/L Standard deviation, s_{Rw} : 1,67 % $u(R_w) = s_{Rw} = 1,67 \%$	

Action	Determination of ammonium in water	2012-10-22						
3	Quantify method and laboratory bias, $u(bias)$	Method and laboratory bias from interlaboratory comparisons:						
		Interlaboratory comparison count, $N : 6$						
		I	1	2	3	4	5	6
		Assigned concentration, $c_{ref i}$	81 µg/L	73 µg/L	264 µg/L	210 µg/L	110 µg/L	140 µg/L
		Measured concentration, c_i	83 µg/L	75 µg/L	269 µg/L	213 µg/L	112 µg/L	144 µg/L
		$\%bias_i = \frac{c_i - c_{ref i}}{c_{ref i}} \cdot 100\%$	2,47 %	2,74 %	1,89 %	1,43 %	1,82 %	2,86 %
		Between laboratories standard deviation, $s_{B i}$	10,00 %	7,00 %	8,00 %	10,00 %	7,00 %	11,00 %
		Consensus value robust mean or median, $s_{B(i,robust)} = 1,25 \cdot s_{B i}$	No	No	No	No	No	No
		Fixed standard deviation, $s_{B(i, fixed)}$	10,00 %	7,00 %	8,00 %	10,00 %	7,00 %	11,00 %
		Number of participating laboratories, n_i	31	36	32	35	36	34
		$u(c_{ref i}) = \frac{s_{B(i,robust)}}{c_{ref i}}$	1,80 %	1,17 %	1,41 %	1,69 %	1,17 %	1,89 %
		Analyte measured	NH4	NH4	NH4	NH4	NH4	NH4
		Matrix	water	water	water	water	water	water
		Date	1999-03-01	1999-09-01	2000-03-03	2000-10-04	2001-04-04	2001-10-11
Arranger	NIVA	NIVA	NIVA	NIVA	NIVA	NIVA		
Additional information								
		$u(c_{ref}) = \frac{\sum_{i=1}^N u(c_{ref i})}{N} = 1,52 \%$						

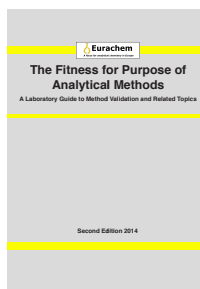
		$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N bias_i^2}{N}} = 2,26 \%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(c_{ref})^2} = 2,73 \%$
4	Convert components to standard uncertainty	$u(R_w) = 1,67 \%$ $u(bias) = 2,73 \%$
5	Calculate combined standard uncertainty u_c	$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2} = 3,20 \%$
6	Calculate expanded uncertainty U	$U = 2 \cdot u_c = 6,4 \%$



Mätosäkerhet för en mätmetod på Ditt laboratorium ska visa om metoden uppfyller ställda krav. Detta är en del av det vi kallar mätkvalitet. Andra delar är metrologisk spårbarhet, validering, intern och extern kvalitetskontroll.



Information och vägledningsdokument om mätkvalitet från Eurachem finns under *Publications* på www.eurachem.org. Till höger visas guiden om metodvalidering.



NORDTEST

Från Nordtest finns vägledningsdokument om mätkvalitet som kan laddas ner från www.nordtest.info. Denna handbok (TR537) om intern kvalitetskontroll (TR569) och om osäkerhet vid provtagning (TR604). De svenska versionerna kan även beställas från RISE, info@ri.se.

