

Ulf Örnemark

# Utvärdering av mätosäkerhet i kemisk analys

## Errata, SP Rapport 2000:17 Utvärdering av mätosäkerhet i kemisk analys

Sida	Avsnitt	Står	Skall stå
12	2.4.2	Mätsäkerheten, å andra...	Mätosäkerheten, å andra...
20	Figur 1, steg 3, ruta 4	Omvandla till standardavvikelser	Omvandla till standardosäkerheter
36	8.2.3.	... $c_i$ och $c_k$ är kovarianserna enligt...	... $c_i$ och $c_k$ är känslighetskoefficienterna enligt...
56	$M_{KHP}$ , ANM	$u(M_C) = \sqrt{8 \cdot 0,00037^2} = 0,001.$	$u(M_C) = \sqrt{8 \cdot 0,00046^2} = 0,0013.$
65	Ex A3	Rottecknet ska täcka alla siffervärden i rad två av uttrycket.	
59	A.2.6.Text under tabell tagen från Referens [2].	Om alltså de övre och undre gränserna $a_+$ och $a_-$ definierar 99,73% gränser istället för 100%, kan $X_i$ antas vara approximativt normalfördelad, hellre än att specifik kunskap om $X_i$ mellan gränserna saknas som i 4.37, och $u^2(x_i) = a^2/9.$	Om alltså de övre och undre gränserna $a_+$ och $a_-$ definierar 99,73% gränser istället för 100%, och $X_i$ kan antas vara approximativt normalfördelad hellre än att specifik kunskap om $X_i$ mellan gränserna saknas, så gäller att $u^2(x_i) = a^2/9.$
59	A.2.6., rad 2	0.061 ml	0.0061 ml
62	A.3.3. Fig 2.	En komponent "repetierbarhet" saknas i $m_1$ och $m_2$	
69	$V_{T1}$ Kalibrering:	$0.03/\sqrt{6} = 0.02$	$0.03/\sqrt{6} = 0.012$
76	Ex. A4, avsnitt 3 punkt 1	...till $0.006/\sqrt{3}$ ...	...till $0.0006/\sqrt{3}$ ...
99	Tabell A.6.3	Sammanlagd standardosäkerhet $u(C_{\text{fiber}})$ vikts%	Sammanlagd standardosäkerhet $u_c(C_{\text{fiber}})$ vikts%
99	Tabell A.6.3	$u(C_{\text{fiber}})$ $k=2$ CV (%)	$u_c(C_{\text{fiber}})$ $k=2$ som CV (%)
99	Tabell A.6.3	$U(C_{\text{fiber}})$ $k=2$ CV (%)	$U(C_{\text{fiber}})$ $k=2$ som CV(%)
101	Fig. 4.	Instorheten "vågning av degel" till vänster i bilden ska tas bort.	
101	Fig. 4.	Syrastyrka	Syravolym
109	Ex. A7, Nummer på Ekvation	16	12
128	Bilaga E	$s(y_c) = 1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{\left(\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n\right)}$	$s(y_c) = S \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{\left(\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2/n\right)}}$
137	Bilaga G, Kolumn 4, temperatur	$\Delta T \cdot \alpha / (2 \cdot \sqrt{3})$	$\Delta T \cdot \alpha / (2 \cdot \sqrt{3})$  Anmärkning: "Möjligt temperaturområde" är hela intervallet (eng. "range") därför krävs division med 2.

Hittar du fel eller stöter på oklarheter, meddela gärna mig!

Ulf Örnemark

ulf.ornemark@sp.se

## Abstract

### **Eurachem/CITAC Guide, Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2<sup>nd</sup> Edition**

The present document is a translation and adaptation into Swedish of the Eurachem/CITAC Guide *Quantifying uncertainty in analytical measurement* (2<sup>nd</sup> Ed, 2000). It is based on the general guidelines in *Guide to the expression of uncertainty in measurement* published by ISO in 1993. Both these documents are referred to in the policy document on measurement uncertainty, issued by the Swedish Board for Accreditation and Conformity Assessment (SWEDAC Doc. 98:18, September 1998). The rationale for the work is the need for worked out examples and texts in Swedish to support analytical laboratories, some of which are striving to comply with the SWEDAC policy and/or with the new ISO/IEC 17025 standard. The present document is also recommended to undergraduate and graduate students in analytical science, where, so far, no extensive literature in Swedish has been available.

The work has been performed in the frame of Eurachem Sweden's activities, and with financial support from SWEDAC. Valuable comments and suggestions on the draft text were received from experts at institutes, authorities, universities, laboratories, and from consultants and interest organisations.

The first edition of the Eurachem Guide (1995) was revised in the light of experiences gained in its practical application in chemistry laboratories and the even greater awareness of the need to introduce formal quality assurance procedures by laboratories. The second edition stresses that the procedures introduced by a laboratory to estimate its measurement uncertainty must be integrated with its existing quality assurance measures, with these measures themselves frequently providing much of the information required to evaluate the measurement uncertainty.

Key words: Mätosäkerhet, kemisk analys, Eurachem, CITAC

© SP och Eurachem Sverige

Hela eller delar av detta dokument får ej kopieras eller mångfaldigas utan upphovsrättsinnehavarens skriftliga medgivande.

**SP Sveriges Provnings- och  
Forskningsinstitut**  
SP Rapport 2000:17  
ISBN 91-7848-782-X  
ISSN 0284-5172  
Borås 2000

**SP Swedish National Testing and  
Research Institute**  
SP Report 2000:17

Postal address:  
Box 857,  
SE-501 15 BORÅS, Sweden  
Telephone: +46 33 16 50 00  
Telex: 36252 Testing S  
Telefax: +46 33 13 55 02  
E-mail: info@sp.se

## Innehållsförteckning

<b>Abstract</b>	<b>2</b>
<b>Innehållsförteckning</b>	<b>3</b>
<b>Sammanfattning och förord till den svenska utgåvan</b>	<b>5</b>
<b>Förord till andra engelska utgåvan</b>	<b>6</b>
<b>1. Omfattning och tillämpningsområden</b>	<b>9</b>
<b>2. Osäkerhet</b>	<b>11</b>
2.1. Definition av osäkerhet	
2.2. Osäkerhetskällor	
2.3. Osäkerhetskomponenter	
2.4. Fel och osäkerhet	
<b>3. Analytiska mätningar och osäkerhet</b>	<b>15</b>
3.1. Metodvalidering	
3.2. Genomförande av valideringsstudier	
3.3. Spårbarhet	
<b>4. Processen för uppskattning av mätosäkerhet</b>	<b>19</b>
<b>5. Steg 1-Specifikation av mätstorheten</b>	<b>21</b>
<b>6. Steg 2-Identifiering av osäkerhetskällor</b>	<b>23</b>
<b>7. Steg 3-Kvantifiering av mätosäkerhet</b>	<b>25</b>
7.1. Inledning	
7.2. Rutiner för utvärdering av mätosäkerhet	
7.3. Betydelsen av tidigare undersökningar	
7.4. Uppskattning av osäkerhet genom kvantifiering av enskilda komponenter	
7.5. Mätning på certifierade referensmaterial	
7.6. Uppskattning av osäkerhet baserat på tidigare metodutvecklings- och valideringsarbete	
7.7. Osäkerhetsuppskattning vid internt utvecklings- och valideringsarbete	
7.8. Utvärdering av mätosäkerhet för empiriska metoder	
7.9. Utvärdering av mätosäkerhet för tillfälliga metoder	
7.10. Kvantifiering av individuella osäkerhetskomponenter	
7.11. Uppskattning av individuella osäkerhetsbidrag genom experiment	
7.12. Uppskattningar baserade på andra resultat eller information	
7.13. Uppskattningar baserade på teoretiska modeller	
7.14. Uppskattningar baserade på bedömningar	
7.15. Betydelsen av systematiska fel	
<b>8. Steg 4-Beräkning av sammanlagd standardosäkerhet</b>	<b>35</b>
8.1. Standardosäkerhet	
8.2. Sammanlagd standardosäkerhet	
8.3. Utvidgad mätosäkerhet	

<b>9. Rapportering av mätosäkerhet</b>	<b>39</b>
9.1. Grunder	
9.2. Nödvändig information	
9.3. Rapportering av sammanlagd standardosäkerhet	
9.4. Rapportering av utvidgad mätosäkerhet	
9.5. Numerisk resultatframställning	
9.6. Överensstämmelse med föreskrivna krav	
<b>Bilaga A. Exempel</b>	<b>43</b>
Inledning	
Exempel A1-Beredning av en kalibreringslösning	
Exempel A2-Ställning av natriumhydroxidlösning	
Exempel A3-Syra/bas-titrering	
Exempel A4-Bestämning av pesticidrester i bröd	
Exempel A5-Lakning av kadmium från keramik och bestämning med atom- absorptionsspektrometri	
Exempel A6-Bestämning av fiberinnehåll i djurfoder	
Exempel A7-Bestämning av bly i vatten med isotoputspädningsspektrometri	
<b>Bilaga B – Definitioner</b>	<b>113</b>
<b>Bilaga C – Osäkerhetskällor i den analytiska processen</b>	<b>117</b>
<b>Bilaga D – Undersökning av osäkerhetskällor</b>	<b>119</b>
D1 Inledning	
D2 Principer	
D3 Grafisk illustration	
D4 Exempel	
<b>Bilaga E – Några statistiska rutiner</b>	<b>123</b>
E1 Fördelningsfunktioner	
E2 Osäkerhetsberäkning med hjälp av kalkylark	
E3 Osäkerheter från lineär minsta kvadratanpassning	
E4 Osäkerhet som funktion av analytnivå	
<b>Bilaga F – Mätosäkerhet vid detektions- och bestämningsgränsen</b>	<b>133</b>
F1 Inledning	
F2 Observationer och uppskattningar	
F3 Resultattolkningar och utlåtande om överensstämmelse med kravgränser	
<b>Bilaga G – Vanliga osäkerhetskällor och deras värden</b>	<b>135</b>
<b>Bilaga H – Litteraturförteckning</b>	<b>141</b>

## Sammanfattning och förord till den svenska utgåvan

De ökade kraven på att kunna uppskatta och redovisa tillförlitligheten för mätresultat innebär att kemister som arbetar med analytiska problemställningar har behov av väl genomarbetade exempel och kunskap om den aktuella terminologin. Organisationen Eurachem gav 1995 ut en handledning med titeln "Quantifying uncertainty in analytical measurement". Dokumentet och dess exempel följde internationella riktlinjer från ISO och syftade till att visa hur dessa riktlinjer kunde tillämpas inom analytisk kemi. Eurachems dokument fick stor uppmärksamhet; såväl positiv men också en del negativ kritik framfördes. Den engelska utgåvan finns nu i en omarbetad version framtagen av Eurachem i samverkan med CITAC, IAEA och AOAC International. Utgåva 2 belyser i ett mycket bredare perspektiv mätosäkerhet i relation till övrig kvalitetssäkring.

Den svenska översättningen är framtagen på initiativ av Eurachem Sverige och med ekonomiskt stöd av SWEDAC. En rad intressenter runt om i landet har lämnat värdefulla kommentarer och förslag under arbetets gång. Jag vill speciellt nämna Gunnar Ekedahl (Naturvårdsverket), Lars Jorhem (Livsmedelsverket), Göran Nilsson (Nilsson Mätkvalitet), Bo Berglund och Rolf Flykt (AB Sandvik Steel), Yngve Bergqvist (Högskolan Dalarna), Anders Kallner (Karolinska Sjukhuset), Annika Norling, Gunilla Fransson, Roland Jonsson och Heikki Ots (SWEDAC), Johanna Andersson (NÄL), Rolf Danielsson (Uppsala Universitet) samt Gillis Lundgren (FAL). Dokumentet ska främst ses som ett stöd till de ackrediterade analyslaboratorier som försöker uppfylla kraven i SWEDACs dokument 98:18 beträffande mätosäkerhet, o/e de allmänna kraven i ISO/IEC 17025. Dokumentet är tillämpligt också vid grund- och forskarutbildning i analytisk kemi. Några svenska universitet och högskolor använder sedan några år de nya riktlinjerna i undervisningen.

En hel del av terminologin kring mätningar och mätosäkerhet är hämtad från internationella vägledningsdokument och finns i stor utsträckning översatta och publicerade, t.ex. i Svensk Standard SS 020106. Vid tveksamhet om andra gjorda översättningar hänvisas till originalreferenserna.

Någon enstaka sektion har kortats ned eftersom dess innehåll är föremål för omfattande internationell debatt, men kapitelindelningen och numrering överensstämmer i huvudsak med de i den engelska utgåvan. Vi har avstått från att ta med den långa sammanfattning som finns i början av varje exempel i Bilaga A och istället summerat resultaten på slutet. Sättet att presentera enskilda osäkerhetskomponenters inverkan på slutresultatet skiljer sig också lite från den engelska förlagan. Då väsentliga skillnader mellan den svenska och engelska texten förekommer motiveras detta i texten. Vi har i den svenska bearbetningen valt att inte byta från decimalpunkt till decimalkomma i sifferhanteringen.

Som poängteras i texten är utvärderingen av mätosäkerhet varken ett rutinarbete eller något strikt matematisk, utan förutsätter detaljerad kunskap om mätstorhetens egenskaper och den använda mätmetoden och mätrutinen. Kvaliteten på osäkerhetsvärdet och dess användbarhet beror därför slutligen på förståelse, kritiskt tänkande och ärlighet hos de som bidrar till utvärderingen.

Borås i augusti 2000

## Förord till andra engelska utgåvan

Många viktiga beslut grundas på resultat från kvantitativa kemiska analyser. Resultaten används till exempel för att uppskatta avkastning, att kontrollera material mot specifikationer eller föreskrivna gränsvärden, eller för att uppskatta ekonomiska värden. Varje gång beslut fattas på basis av analysresultat är det viktigt att ha en indikation på resultatens kvalitet, d.v.s., är de tillräckligt bra för det som de ska användas till? Användare av resultat från kemiska analyser, i synnerhet inom de områden som rör internationell handel, försöker att eliminera det dubbelarbete som ofta läggs ned för att få fram resultaten. En förutsättning för att uppfylla denna målsättning är att användaren har förtroende för resultat framtagna utanför den egna organisationen. Inom vissa sektorer av analytisk kemi är det nu ett formellt (ofta lagstadgat) krav på att laboratorier ska införa kvalitetssäkringsåtgärder för att visa att de kan tillhandahålla/tillhandahåller resultat med tillräcklig kvalitet. Sådana åtgärder innefattar användning av validerade analysmetoder, en fastställd intern kvalitetskontroll, deltagande i regelbunden kvalifikationsprövning (eng. proficiency testing schemes), ackreditering enligt ISO 17025 [1], samt fastställande av mätningarnas spårbarhet.

Inom analytisk kemi lades det tidigare större vikt vid resultatens precision med hjälp av en specificerad metod snarare än spårbarhet till en överenskommen normal eller SI-enhet. Följaktligen har detta fört med sig användandet av "officiella metoder" för att uppfylla krav från lagstiftning och handel. Men eftersom det nu finns ett formellt krav att skapa förtroende för resultaten, är det väsentligt att dessa är spårbara till en överenskommen referenspunkt, t.ex. en SI-enhet, ett referensmaterial eller där så är tillämpligt, en definierad eller empirisk metod (avsnitt 5.2). Intern kvalitetskontroll, kvalifikationsprövning och ackreditering kan vara en hjälp i att framtagningen av dokumentation som styrker spårbarhet till en given referens.

Som en följd av dessa krav ökar trycket på kemisterna att demonstrera kvaliteten för sina resultat. Man ska kunna visa att resultaten är ändamålsenliga genom att ge ett mått på resultatets tillförlitlighet inklusive i vilken omfattning ett resultat kan förväntas överensstämma med andra resultat, vanligen utan hänsyn till vilken metod som använts. Ett användbart mått på detta är mätosäkerheten.

Trots att begreppet mätosäkerhet har erkänts av kemister i många år, var det först genom publiceringen av "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" [2] 1993, som man fick formella regler för att utvärdera och uttrycka osäkerhet för ett brett spektrum av mätningar. Detta dokument visar hur koncepten i Referens [2] kan tillämpas på kemiska mätningar. Först ges en introduktion till osäkerhetsbegreppet och skillnaden mellan osäkerhet och fel. Detta följs av en beskrivning av stegen som ingår i utvärderingen av osäkerhet där processen illustreras med hjälp av genomarbetade exempel i Bilaga A.

Utvärderingen av mätosäkerhet förutsätter att kemisten noga undersöker alla möjliga osäkerhetskällor. Även om en detaljerad undersökning av detta slag kan vara omfattande får arbetsinsatsen inte bli oproportionerlig stor. I praktiken kommer en preliminär undersökning snabbt att påvisa de mest betydelsefulla osäkerhetskällorna, och som exemplet visar, styrs det erhållna värdet för den totala osäkerheten nästan helt av de större bidragen. Genom att koncentrera arbetet på de största bidragen kan en bra uppskattning av mätosäkerheten göras. När väl en given metod som används i ett visst laboratorium en gång utvärderats, kan osäkerhetsuppskattningen användas tillförlitligt på efterföljande resultat som erhålls med metoden i samma laboratorium, förutsatt att den fortlöpande kvalitetskontrollen inte indikerar att avvikelser har skett. Inga ytterligare ansträngningar ska behövas om inte själva metoden eller den använda utrustningen ändras. I sådana fall ska mätosäkerhetsuppskattningen utgöra en del av omvalideringen.

Den första utgåvan av detta vägledningsdokument publicerades 1995 [3] och baserades på riktlinjerna i Referens [2]. Eurachems dokument har nu reviderats utifrån erfarenheter som förvärvats under praktisk användning av den på kemilaboratorier samt den ännu större medvetenheten om behovet att införa formella kvalitetssäkringsåtgärder på laboratorier. Utgåva 2 poängterar att de rutiner som införs av ett laboratorium för att uppskatta mätosäkerheten måste integreras med övriga kvalitetssäkringsåtgärder, och att mycket av den nödvändiga informationen för uppskattningen kommer från dessa åtgärder.

I sin framställning följer detta dokument den mer formella Referens [2] och uppfyller också kraven i ISO/IEC 17025 [1].

- ANM. Genomarbetade exempel ges i Bilaga A. En numrerad lista med definitioner ges i Bilaga B. Begrepp definieras när de först dyker upp i huvudtexten, via en referens till en av dessa listor. Konventionen att trycka definierade begrepp med fet stil första gången de dyker upp har antagits; en referens till definitionen följer omedelbart efter, innesluten i fyrkantparenteser. Definitionerna är, i huvudsak, tagna från dokumentet International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology [4], Referens [2] och ISO 3534 (Statistics – Vocabulary and Symbols) [5]. Bilaga C beskriver övergripande strukturen i en kemisk analys genom att dela in arbetet i ett antal steg, och pekar på möjliga osäkerhetskällor som kan uppträda där. Bilaga D tar upp ett generellt förfarande som kan användas för att identifiera osäkerhetskällor och planera eventuella ytterligare experiment. Bilaga E beskriver några statistiska operationer som används vid osäkerhetsberäkning i analytisk kemi. Bilaga F behandlar mätosäkerhet nära detektionsgränsen. Bilaga G redovisar några vanliga osäkerhetskällor med exempel på värden. I Bilaga H ges slutligen en litteraturförteckning.
- ANM. Dokumentet hänvisar på flera ställen till ISO 5725 [12]. Denna standardserie har ett annat angreppssätt då mätresultatets tillförlitlighet uppskattas än Referens [2] och detta dokument. I vilken utsträckning de två sätten står i strid respektive kompletterar varandra är föremål för en hel del diskussion. Många kemister är troligen mer bekanta med terminologin och angreppssättet i ISO 5725, än motsvarande i Referens [2].



## 1. Omfattning och tillämpningsområden

**1.1.** Detta dokument ger detaljerad vägledning för utvärdering och presentation av (mät)osäkerhet [B.11] vid kvantitativ kemisk analys, grundad på tillvägagångssättet i Referens [2]. Dokumentet kan användas på alla osäkerhetsnivåer och inom alla områden – från rutinanalys till grundforskning, och för empiriska såväl som för rationella metoder. Några vanliga områden inom vilka kemiska **mätningar** [B.7] behövs och på vilka dokumentets principer kan tillämpas är:

- Kvalitetskontroll och kvalitetssäkring i tillverkningsindustrier.
- Provnings för uppfyllande av bestämmelser.
- Provnings där en överenskommen metod används.
- Kalibrering av normaler och utrustning.
- Mätningar i samband med utveckling och certifiering av referensmaterial.
- Forskning och utveckling.

**1.2.** I vissa fall behövs ytterligare vägledning från andra dokument. Det gäller t.ex. vid åsättande av värden för referensmaterial baserat på konsensusmetoder, vid användning av mätosäkerheter i samband med kravspecifikationer, och vid rapportering av mätosäkerheter vid låga nivåer. Mätosäkerhet i samband med provtagning behandlas inte specifikt här.

**1.3.** Eftersom formella kvalitetssäkringsåtgärder måste införas av laboratorier på ett antal områden visar detta dokument hur information från följande rutiner kan användas för beräkning av mätosäkerhet:

- Utvärdering av de identifierade osäkerhetskällornas effekt på analysresultatet för en enskild metod i ett enskilt laboratorium.
- Resultat från definierade interna kvalitetskontrollåtgärder i ett enskilt laboratorium.
- Resultat från särskilda provningsjämförelser (metodvalideringsstudier) med ett antal kompetenta laboratorier i syfte att undersöka en metods prestanda.
- Resultat från särskilda provningsjämförelser (regelbunden kvalifikationsprövning, eng. "proficiency testing schemes") som används för att bedöma den tekniska kompetensen hos laboratoriers rutinarbete.

**1.4.** Oavsett om det gäller att utföra mätningar eller att bedöma metodens prestanda, förutsätter detta dokument att effektiva kvalitetssäkrings- och kvalitetskontrollåtgärder finns tillgängliga för att försäkra att mätprocessen är stabil och under kontroll. Sådana åtgärder innefattar t.ex. kompetent personal, korrekt handhavande och kalibrering av utrustning och reagens, dokumenterade **mätrutiner** [B.8], samt lämpliga kontrollprover och kontrolldiagram. Mer information om analytisk kvalitetssäkring finns i Referens [6].

ANM. Det är underförstått att alla analysmetoder som nämns i detta dokument implementeras via fullständigt dokumenterade mätrutiner. Begreppen mätmetod (engelska "method of measurement") och mätrutin (engelska "measurement procedure") används ofta synonymt, inte bara i svenskan. Utvärderingen av mätosäkerhet kan bara tillämpas på resultat från en mätrutin.



## 2. Osäkerhet

### 2.1. Definition av osäkerhet.

**2.1.1.** Definitionen av begreppet mätosäkerhet som används här är hämtad från Referens [4] och lyder: "parameter som är förbunden med **mätresultatet** [B.10] och som kännetecknar spridningen av värden som rimligen kan tillskrivas **mätstorheten** [B.6].

ANM. 1 Parametern kan till exempel vara en standardavvikelse [B.23] (eller en given multipel därav), eller halva bredden av ett intervall som motsvarar en viss angiven konfidensnivå.

ANM. 2 Mätosäkerhet omfattar i allmänhet många komponenter. En del av dessa kan utvärderas från statistiska fördelningar från upprepade mätningar och karaktäriseras genom sina standardavvikelser. De andra osäkerhetskomponenterna, kan också beskrivas med standardavvikelser baserade på antagna sannolikhetsfördelningar som grundas på erfarenhet eller annan information. ISO-dokumentet [2] refererar till dessa olika fall som **Kategori A** [B.17] respektive **Kategori B** [B.18] uppskattningar.

**2.1.2.** I många fall av kemisk analys är mätstorheten [B.6] koncentrationen av en analyt.\* Men kemisk analys används för att mäta andra storheter, t.ex. färg, pH, etc, och därför används i fortsättningen den allmänna termen "mätstorhet".

**2.1.3.** Definitionen av mätosäkerhet ovan fokuserar på det område med värden som kemisten rimligen tror kan tillskrivas mätstorheten.

**2.1.4.** *Osäkerhet*, rent generellt betyder *tvivel*. I detta dokument syftar ordet *osäkerhet*, utan adjektiv, på en parameter förknippad med definitionen ovan, eller på begränsad kunskap om

---

\* I de fall enheten inte särskilt anges, innefattar i detta dokument begreppet koncentration allmänt för att beteckna koncentrationer baserade på massa (t.ex. mg · l<sup>-1</sup>), substansmängd, antal eller volym. Notera också att storheter som massbråk och molbråk samt substansmängdsinnehåll (t.ex. mol · kg<sup>-1</sup>) används för att beskriva sammansättning kan relateras till koncentration.

ett specifikt värde. *Mätosäkerhet* antyder inte tvivel på mätningens giltighet, tvärtom. Kunskap om mätosäkerheten antyder ökad tillit till mätresultatets giltighet.

### 2.2. Osäkerhetskällor

**2.2.1.** I praktiken kan mätosäkerheten bero på många olika saker, t.ex. ofullständig definition av mätstorheten, provtagning, matrixeffekter och interferenser, miljöförhållanden, osäkerheter för vikter och volumetrisk utrustning, referensvärden, approximationer och antaganden som ingår i **mätmetoden** [B.9] och -rutinen, samt slumpmässig variation (Mer information ges i Avsnitt 6.7 och i Bilaga G).

### 2.3. Osäkerhetskomponenter

**2.3.1.** Vid beräkning av den totala osäkerheten kan det vara nödvändigt att behandla varje osäkerhetskälla separat för att få fram bidraget från den källan. Vart och ett av de enskilda bidragen till osäkerheten kallas för en osäkerhetskomponent. När en osäkerhetskomponent uttrycks i form av en standardavvikelse, kallas den för **standardosäkerhet** [B.13] och betecknas  $u(x_i)$ . Om det finns en korrelation mellan några komponenter måste hänsyn tas till denna genom bestämning av kovariansen. Det är dock ofta möjligt att bedöma den sammanlagda effekten av flera komponenter. Detta kan minska arbetsinsatsen och, där komponenter vars bidrag bedöms tillsammans är korrelerade, behövs eventuellt ingen ytterligare hänsyn tas till korrelationen.

**2.3.2** Den totala osäkerheten för ett mätresultat  $y$ , kallas **sammanlagd standardosäkerhet** [B.14] och betecknas  $u_c(y)$ . Den är en uppskattad standardavvikelse, lika med den positiva kvadratroten ur den totala variansen erhållen genom att sätta samman alla varians- och kovariansbidrag, och beräknad med regler för osäkerhetsfortplantning (Kap. 8).

För de flesta syften i analytisk kemi, ska en **utvidgad osäkerhet** [B.15]  $U$ , användas.

Den utvidgade osäkerheten utgör ett intervall som har en viss sannolikhet att omfatta det sanna värdet för mätstorheten.  $U$  erhålls genom att multiplicera den sammanlagda standardosäkerheten  $u_c(y)$  med en täckningsfaktor [B.16]  $k$ . Valet av faktorn  $k$  grundas på den önskade konfidensnivån. För en ungefärlig konfidensnivå på 95 % är  $k=2$ .

ANM. Täckningsfaktorn  $k$  ska alltid anges så att den sammanlagda standardosäkerheten för den uppmätta storheten kan fås fram och användas. Vid beräkning av  $u_c(y)$  för andra mätresultat som beror på denna storhet.

## 2.4. Fel och osäkerhet

2.4.1. Det är viktigt att skilja mellan fel och osäkerhet. "Fel" [B.19] definieras som skillnaden mellan ett enskilt resultat och det **sanna värdet** [B.3] för mätstorheten. För ett visst mätresultat har felet ett specifikt men vanligen okänt värde.

ANM. Fel är ett idealiserat begrepp och fel kan aldrig vara exakt kända.

2.4.2. Mätsäkerheten, å andra sidan, är ett intervall som vi tror har viss sannolikhet att omfatta felet. Osäkerheten kan, om uppskattad för en analytisk rutin och definierad provtyp, gälla för alla bestämningar beskrivna på detta sätt. Det är inte möjligt att korrigera mätresultatet för osäkerheten.

2.4.3. Vi illustrerar skillnaden ytterligare: Det korrigerade resultatet kan av en händelse vara mycket nära värdet för mätstorheten, och alltså ha ett försumbart fel. Men osäkerheten kan fortfarande vara mycket stor p.g.a. att kemisten är mycket osäker om hur nära resultatet värdet är.

2.4.4. Osäkerheten i en mätning ska aldrig tolkas som att den i sig utgör mätfelet, och inte heller felet som finns kvar efter korrektion.

2.4.5. Ett fel anses ha två komponenter: en slumpmässig och en systematisk.

2.4.6. **Slumpmässiga fel** [B.20] uppkommer vanligen från oförutsebara variationer hos **influenstorheter** [B.5]. Sådana slumpmässiga effekter, leder till variationer vid upprepade observationer av mätstorheten. Det slumpmässiga felet i ett analysresultat kan inte kompenseras för

genom korrektion, men det kan vanligen minskas genom att öka antalet mätningar.

ANM. Den experimentella standardavvikelsen hos det **aritmetiska medelvärdet** [B.22, B.24] är *inte* medelvärdets slumpmässiga fel, fastän den kallas så i en del publikationer om mätosäkerhet. I stället är den ett mått på osäkerheten i medelvärdet på grund av en del slumpmässiga effekter. Det exakta värdet på det slumpmässiga felet i medelvärdet som uppstår genom dessa effekter kan inte bestämmas.

2.4.7. Ett **systematiskt fel** [B.21] definieras som en felkomponent som, under ett antal upprepade analyser av samma bestämda mätstorhet, förblir konstant eller varierar på ett förutbestämt sätt. Det systematiska felet är oberoende av antalet mätningar och kan därför inte minskas genom ökning av antalet analyser under konstanta mätförhållanden.

2.4.8. Konstanta systematiska fel, som exempelvis att försumma att ta hänsyn till en reagensblank i en analys, eller bristande noggrannhet i en flerpunktskalibrering av ett instrument, är konstanta för en given nivå av mätvärdet men kan variera med nivån på mätvärdet.

2.4.9. Effekter som systematiskt ändras i storlek under en analysserie, orsakade t.ex. av otillräcklig kontroll av experimentella förhållanden, ger upphov till systematiska fel som inte är konstanta.

### EXEMPEL

1. En gradvis ökning av temperaturen hos proverna i en mätserie under en kemisk analys, kan ge ett felbidrag som inte varierar slumpmässigt.
2. Sensorer och mätsonder som uppvisar tecken på åldrande över ett experiments tidsskala kan också medföra varierande systematiska fel.

2.4.10. Mätresultat ska korrigeras för alla identifierade betydande systematiska effekter.

ANM. Mätinstrument och -system justeras eller kalibreras ofta genom användning av mätnormaler och referensmaterial. Hänsyn måste dock fortfarande tas till osäkerheterna för dessa, och till osäkerheten i själva mätningen.

**2.4.11.** Ytterligare en feltyp är s.k. grova fel (misstag). Fel av denna typ gör en mätning ogiltig och beror vanligen på den mänskliga faktorn eller instrumentfel. Omkastning av siffror i ett tal vid registrering av sifferuppgifter, eller en luftbubbla i en spektrometers flödescell är två exempel på denna typ av fel.

**2.4.12.** Mätningar där grova fel har upptäckts ska inte användas och under inga omständigheter ska felen tas med i en statistisk analys. Fel som sifferomkastning kan dock korrigeras (exakt), i synnerhet om de uppkommer i de första siffrorna.

**2.4.13.** Grova fel är inte alltid uppenbara. När ett tillräckligt antal upprepade mätningar har utförts kan det vara lämpligt att använda ett s.k. "outlier-test" för att kontrollera misstänkta resultat. Ett positivt resultat från ett sådant test ska ses med försiktighet och, om möjligt, kontrolleras mot rådata. Det är i allmänhet inte klokt att förkasta ett värde enbart på statistiska grunder.

**2.4.14.** Resonemanget och beräkningarna i detta dokument utgår ifrån att inga grova fel förekommer.



### 3. Analytiska mätningar och osäkerhet

#### 3.1. Metodvalidering

**3.1.1.** I praktiken bedöms metoders lämplighet för rutinanalyser genom valideringsstudier [7]. Vid metodvalideringen tar man i regel fram parametrar och egenskaper som ger en övergripande beskrivning av metodens prestanda. Underlaget är bra informationen och kan användas vid uppskattning av mätosäkerheten.

**3.1.2.** Underlaget kommer från metodutvecklingen, från särskilda provningsjämförelser eller från interna valideringsprotokoll.† Enskilda fel- eller osäkerhetskällor undersöks normalt bara när de är betydelsefulla i jämförelse med de övergripande måtten som används. Tyngdpunkten ligger framför allt på att identifiera och eliminera (snarare än att korrigera) betydelsefulla effekter. Detta leder till en situation där de flesta möjliga betydande osäkerhetskällor har identifierats, och vid kontroll befunnits försumbara. Den tillgängliga informationen kommer att bestå i huvudsak av siffror för övergripande (total) prestanda tillsammans med bevis på betydelselöshet för de flesta effekter, samt en del mätningar av övriga betydande effekter.

**3.1.3.** Vid valideringen av kvantitativa analysmetoder bestäms vanligen en del eller alla av följande parametrar och egenskaper:

**Precision [B.2].** De väsentliga precisionsmåtten utgörs av repeterbarhet  $s_r$ , reproducerbarhet  $s_R$  (ISO 3534-1) och mellanliggande precision, ibland betecknad  $s_{zi}$ , där  $i$  betecknar antalet varierade faktorer (ISO 5725-3:1994). Dessa mått uttrycks som en standardavvikelse. Repeterbarhet avser observerade variationer inom ett och samma laboratorium, över en kort tid, med utnyttjande av en operatör, samma utrustning, ett instrument etc.  $s_r$  kan uppskattas på laboratoriet eller genom provningsjämförelser. Reproducerbarheten  $s_R$  för en viss metod kan bara bedömas direkt genom provningsjämförelser och visar variationen då olika laboratorier analyserar samma prov. Den mellanliggande precisionen avser variationen i observerade resultat när en eller flera faktorer, t.ex. tid, utrustning och operatör, varierar inom

samma laboratorium. Olika resultat erhålls beroende på vilka faktorer som hålls konstanta. Uppskattningar av  $s_{zi}$  görs oftast inom laboratoriet men kan även fastställas genom provningsjämförelser. Den observerade precisionen för en märutin är en väsentlig komponent i den totala osäkerheten, vare sig den är fastställd genom kombination av enskilda varianser eller genom undersökning av hela den använda metoden.

**Systematiskt (visnings)fel.‡** Det systematiska felet i en analysmetod bestäms vanligen genom användning av lämpliga referensmaterial eller genom tillsatsförsök. Bestämningen av den totala avvikelser från referensvärden är ett viktigt led då spårbarheten [B.12] fastställs. Ett systematiskt fel kan uttryckas som utbytet (observerat värde dividerat med förväntat värde) och förväntas vara försumbart eller ska beaktas på något sätt. Osäkerheten förknippad med bestämningen av det systematiska felet förblir dock en komponent av den totala osäkerheten som inte får glömmas bort.

**Linearitet.** Kalibreringskurvans utseende är en viktig egenskap när metoder används för kvantitativa bestämningar inom ett koncentrationsområde. Lineariteten för signalen från rena kalibreringslösningar och verkliga prover kan bestämmas. Man nöjer sig i regel med att kontrollera lineariteten genom visuell inspektion eller särskilda signifikanstester avseende icke-linearitet. Betydande icke-linearitet korrigeras vanligen genom icke-lineär kalibrering eller genom att arbeta i ett snävare koncentrationsområde. Eventuella kvarvarande avvikelser från linearitet täcks vanligen in i de uppskattningar av precision som görs för flera koncentrationer, eller i varje osäkerhet förknippad med kalibrering (Bilaga E.3).

**Detektionsgräns.** Vid metodvalidering bestäms normalt detektionsgränsen endast för att fastställa den nedre gränsen för en metods praktiska användningsområde. Trots att osäkerheter nära detektionsgränsen kan kräva noggrant övervägande och särskild behandling (Bilaga F), är inte detektionsgränsen, hur den än fastställts, av direkt relevans för uppskattningen av osäkerhet.

† Gränsen för var metodutvecklingen slutar och valideringen börjar är flytande [7].

‡ Engelska "Bias". Kallas även här metodfel.

**Robusthet.** Många metodutvecklings- eller valideringsprotokoll kräver att man undersöker hur känslig metoden är för förändringar av vissa influensstorheter. Detta görs vanligen genom ett preliminärt "robusthetstest", där effekten av en eller flera ändringar observeras. Om effekten är betydande (jämfört med precisionen i försöket), begränsas antingen variationen ytterligare genom föreskrift och försöket upprepas. Alternativt genomförs en mer detaljerad undersökning för att fastställa storleken på effekten och ett tillåtet användningsområde väljs i enlighet med detta. Information från robusthetstest kan därför ge information om effekten av viktiga influensstorheter som annars kanske inte hade beaktats i tillräcklig omfattning.

**Selektivitet/specifitet.** Dessa, något vaga, begrepp hänför sig till den grad med vilken en metod reagerar unikt på analyten. Typiska selektivitetsstudier undersöker effekterna av troliga störande substanser, vanligen genom att tillsätta substansen till blankar och förstärkta prover, och observera reaktionen. Resultaten används normalt för att visa att de praktiska effekterna inte är betydelsefulla. Men eftersom undersökningarna mäter responsförändringar direkt, är det möjligt att använda information för att beräkna osäkerheten som hör samman med troliga störande substanser, förutsatt att man har kunskap om deras koncentrationsområde.

### 3.2. Genomförande av valideringsstudier

**3.2.1** Planering och genomförande av metodvalideringsstudier behandlas utförligt i Referens [7]. Vi begränsar oss här till huvudprinciperna eftersom de har betydelse vid osäkerhetsuppskattning.

**3.2.2.** *Representativitet* är viktigt. Metodvalideringsstudierna ska så långt som möjligt utföras så att de ger en realistisk kartläggning av antalet effekter och deras omfattning som förekommer vid normal användning av metoden. Då en storhet varierats representativt under ett precisionsexperiments förlopp, förekommer effekterna som beror på denna storhet direkt i den observerade variansen och behöver bara undersökas om ytterligare metodoptimering är önskvärd.

**3.2.3.** I detta sammanhang innebär *representativ variation* att en influensstorhet måste uppvisa en fördelning av värden som är lämplig för

osäkerheten i den berörda storheten. För kontinuerliga storheter kan detta vara ett tillåtet område eller angiven osäkerhet. I andra fall, t.ex. för en provmatrix, motsvarar detta område de tillåtna eller förekommande provtyperna vid normal användning av metoden. Observera att representativitet inte bara sträcker sig till värdenas intervall, utan även till deras statistiska fördelning.

**3.2.4.** Vid val av storheter för variation är det viktigt att säkerställa att de större effekterna tas med. Om variationen från dag till dag är väsentligt större än repeterbarheten, ger två bestämmningar under var och en av fem dagar en bättre beräkning av mellanliggande precision än fem bestämmningar per dag under två dagar. Tio enskilda bestämmningar på separata dagar är ännu bättre trots att detta inte ger ytterligare information om repeterbarheten under dagen.

**3.2.5.** Det är i allmänhet enklare att behandla information som man får från slumpmässigt val än från systematisk variation. Till exempel innefattar experiment som utförts vid slumpmässiga tider över en tillräcklig period representativa temperatureffekter från omgivningen, medan experiment som utförts systematiskt med 24 timmars intervall kan vara behäftade med systematiska fel på grund av regelbunden temperaturvariation i omgivningen under arbetsdagen. Det första experimentet behöver bara bedöma den totala standardavvikelsen; i det senare fordras systematisk variation i omgivningstemperaturen, följt av justering för att ta hänsyn till den aktuella temperaturfördelningen. Slumpmässig variation är emellertid mindre effektiv; ett litet antal systematiska undersökningar kan snabbt fastställa storleken på en effekt, medan det normalt tar fler än trettio bestämmningar för att fastställa ett osäkerhetsbidrag med bättre än cirka 20% relativ **noggrannhet** [B.1].<sup>§</sup> Där det är möjligt, är det därför oftast bättre att undersöka ett mindre antal betydande effekter systematiskt.

**3.2.6.** Där det är känt eller man misstänker att storheter interagerar, är det viktigt att säkerställa att man tar hänsyn till detta. Detta kan göras genom slumpmässigt val från olika nivåer av interagerande storheter, eller genom omsorgsfull systematisk design för att erhålla såväl varians- som kovariansinformation.

<sup>§</sup> ISO 5725 [12] beskriver mätnoggrannhet med de två begreppen riktighet och precision.

**3.2.7.** Då referensmaterial används för att uppskatta ett totalt systematiskt fel, är det viktigt att deras egenskaper, så långt det är möjligt, överensstämmer med materialen som används i rutinmetoden.

**3.2.8.** En studie som görs för att undersöka och testa betydelsen av en effekt ska ha tillräcklig förmåga att upptäcka sådana effekter innan de i praktiken blir signifikanta.

### 3.3. Spårbarhet

**3.3.1.** Det är viktigt att man kan jämföra, och har tillit till, resultat från olika laboratorier, eller resultat från samma laboratorium framtagna vid olika tillfällen. Förutsättningen för detta är att alla laboratorier använder samma mätskala ("referenspunkt"). I många fall åstadkoms detta genom en serie kalibreringar som leder till en primär nationell eller internationell "normal", helst i det internationella måttsystemet (SI). Ett välkänt exempel är användningen av analysvågar. Varje våg kalibreras med referensvikter som själva är kontrollerade mot nationella normaler som i sin tur har jämförts med den internationella kilogramprototypen. Denna obrutna kedja av jämförelser som leder till ett känt referensvärde, medför "spårbarhet" till en gemensam referenspunkt och garanterar att alla använder samma måttenhet. Överensstämmelsen i mätresultat mellan laboratorier (eller tillfällen) för rutinmätningar underlättas genom att fastställa spårbarheten för relevanta mellanliggande mätningar som ingår. Spårbarhet är ett grundläggande begrepp i alla sektorer där mätningar utförs.

**3.3.2.** Spårbarhet definieras formellt i Referens [4]:

"egenskapen hos ett mätresultat eller hos värdet på en normal varigenom detta kan relateras till angivna referenser, vanligen nationella eller internationella normaler, genom en obruten kedja av jämförelser som alla har angivna osäkerheter"

Anmärkningen beträffande osäkerhet kommer av att överensstämmelsen mellan laboratoriers resultat, till viss del begränsas av osäkerheter i de enskilda laboratoriernas spårbarhetskedjor. Spårbarhet är därför intimt förknippad med mätosäkerhet. Spårbarhet möjliggör placerandet av de ingående mätningarna på en enhetlig

mätskala, medan mätosäkerheten är ett mått på styrkan i kedjans länkar och på den grad av överensstämmelse man kan förvänta sig mellan laboratorier som utför likartade mätningar.

**3.3.3.** Osäkerheten i ett resultat som är spårbart till en bestämd referens, fås genom att lägga samman (Kapitel 8) osäkerheten i denna referens tillsammans med osäkerheten för mätningen relativt till denna referens.

**3.3.4.** Spårbarheten för ett mätresultat från en fullständig analysrutin etableras genom en kombination av följande åtgärder:

1. Användning av spårbara normaler för att kalibrera mätutrustningen.
2. Genom användning av, eller jämförelse med, resultat från en primär mätmetod.
3. Genom användning av referensmaterial (RM) för rena ämnen.
4. Genom användning av ett certifierat referensmaterial (CRM) med lämplig matrix (sammansättning).
5. Genom användning av en noga definierad mät rutin.

Dessa åtgärder behandlas vidare nedan.

#### 3.3.5. Kalibrering av mätutrustning

Kalibreringarna av mätutrustningen måste alltid vara spårbara till lämpliga normaler. Slutbestämningssteget i en kemisk analys kalibreras i regel med hjälp av ett RM för ett rent ämne vars egenskapsvärden är spårbara till SI. Detta medför spårbarhet för den delen av mät rutinen. Men det är också nödvändigt att fastställa spårbarheten för de steg som föregår slutbestämningen, t.ex. provupparbetningen.

#### 3.3.6. Primära mätmetoder

Metoder som titrimetri, gravimetri, coulometri och isotoputspädningmasspektrometri anses ha "högsta mättekniska kvalitéer". De är väl beskrivna och förstås i detalj samt kan, förutsatt att de används korrekt, ge resultat med minsta möjliga mätosäkerhet i SI-enheter. En primär mätmetod används vanligen för att realisera en grundenhet i SI-systemet och resultat med dessa metoder är följaktligen spårbara till SI.

Metrologiska (mättekniska) tillämpningar av primär mätmetodik är i regel begränsad till nationella laboratorier och referensmätning sinstitut.

Mer rutinmässiga tillämpningar av de ovannämnda metoderna förekommer på vissa analyslaboratorier men i regel i liten omfattning. Genom direkt jämförelse mellan analys- eller kalibreringsresultat och resultat från en primär mätmetod erhålls spårbarhet till det primära mätresultatet.

### 3.3.7. Referensmaterial för rena ämnen

Spårbarhet kan uppnås genom mätning på ett prov med en känd mängd av det rena ämnet. Det kan ske antingen genom tillsatsförsök eller genom standardadditionsmetodik. Man måste dock alltid fastställa mätsystemets relativa respons för sådana prover och riktiga prover som analyseras. Tyvärr kan för många kemiska analyser, speciellt vid tillsatser och standardadditioner, både korrektionen p.g.a. av skillnaden i respons samt dess osäkerhet vara stora. Även om resultaten i princip är spårbara till SI, kan osäkerheten i många fall vara oacceptabelt hög eller rent av omöjlig att kvantifiera. Mätresultat utan osäkerhet är inte spårbara.

### 3.3.8. Mätning på ett certifierat referensmaterial (CRM)

Genom mätningar på ett CRM och jämförelse av mätresultatet med det certifierade värdet kan spårbarhet demonstreras. Detta kan minska osäkerheten jämfört med användningen av RM för rena ämnen (3.3.7), förutsatt att det finns ett CRM med lämplig matrix att tillgå. Om referensmaterialet har värden som är spårbara till SI, kan mätningarna ge resultat som också är spårbara till en SI-enhet. Bedömningen av osäkerheten med användning av referensmaterial tas upp i avsnitt 7.5. Om skillnaderna i sammansättning mellan prov och CRM är stora, kan osäkerheten för resultatet vara oacceptabelt stor eller omöjlig att kvantifiera.

### 3.3.9. Mätning utförd enligt en överenskommen rutin

I många fall kan tillräcklig grad av överensstämmelse mellan laboratorier åstadkommas enbart genom användning av en noga fastställd och allmänt accepterad mätrutin. Ingångsparametrar, t.ex. ett bestämt antal extraktioner eller en viss partikelstorlek definierar rutinen. De resultat som erhålls med rutinen anses spårbara när värdena för de ingående parametrarna är spårbara till givna referenspunkter. Osäkerheten i mätresultatet härrör från osäkerheter för ingångsparametrarna samt effekter till följd av otillräcklig specifikation och variationer i utförande (7.8.1.). Då andra mätresultat förväntas vara jämförbara med resultat från en överenskommen rutin, grundas spårbarheten på en jämförelse av resultaten för de två metoderna.

ANM. Sättet att utnyttja en överenskommen rutin är inte unik för analytisk kemi. Under lång tid baserades spänningsmätningar på standardiserade rutiner i vilka ingick referensceller, eftersom försök att realisera en spänning i SI-systemet medförde en stor osäkerhet.

## 4. Processen för uppskattning av mätosäkerhet

4.1. I princip är det enkelt att uppskatta mätosäkerheten för ett analysresultat. Inledningsvis sammanfattas här de nödvändiga stegen i "processen". I de följande kapitlen ges ytterligare vägledning som behövs under speciella omständigheter, t.ex. vid användning av resultat från metodvalideringsstudier och formella regler för osäkerhetsfortplantning. De fyra grundläggande stegen i utvärderingsprocessen (se Fig. 1) består av:

### Steg 1. Specifikation av mätstorheten

Skriv ner en tydlig redogörelse över vad som mäts. Ta med det matematiska sambandet mellan mätstorheten och instorheter\*\* som mätstorheten beror på (t.ex. uppmätta storheter, konstanter, kalibratorer). Inkludera där det är möjligt korrekationer för kända systematiska effekter. Mycket av den information som behövs ska normalt finnas i den aktuella metodbeskrivningen.††

### Steg 2. Identifiering av osäkerhetskällor

Ställ upp en lista med möjliga osäkerhetskällor. Listan ska innehålla osäkerhetskällor för varje instorhet i det matematiska sambandet. Andra källor kan förekomma och osäkerheter till följd av kemiska antaganden måste ingå. I Bilaga D finns förslag på en allmän rutin för utformning av en strukturerad lista.

### Steg 3. Kvantifiering av osäkerhetskompontener

Mät eller uppskatta storleken på den osäkerhetskompontener som hänger samman med varje möjlig identifierad osäkerhetskälla. Det är ofta möjligt att från ett antal separata källor uppskatta eller bestämma ett gemensamt bidrag till osäkerheten (gruppering). Det är också viktigt att överväga om tillgänglig information ger tillräcklig förklaring till alla osäkerhetskällor, och noga planera ytterligare experiment och

undersökningar för att säkerställa att tillräcklig hänsyn har tagits till alla osäkerhetskällor.

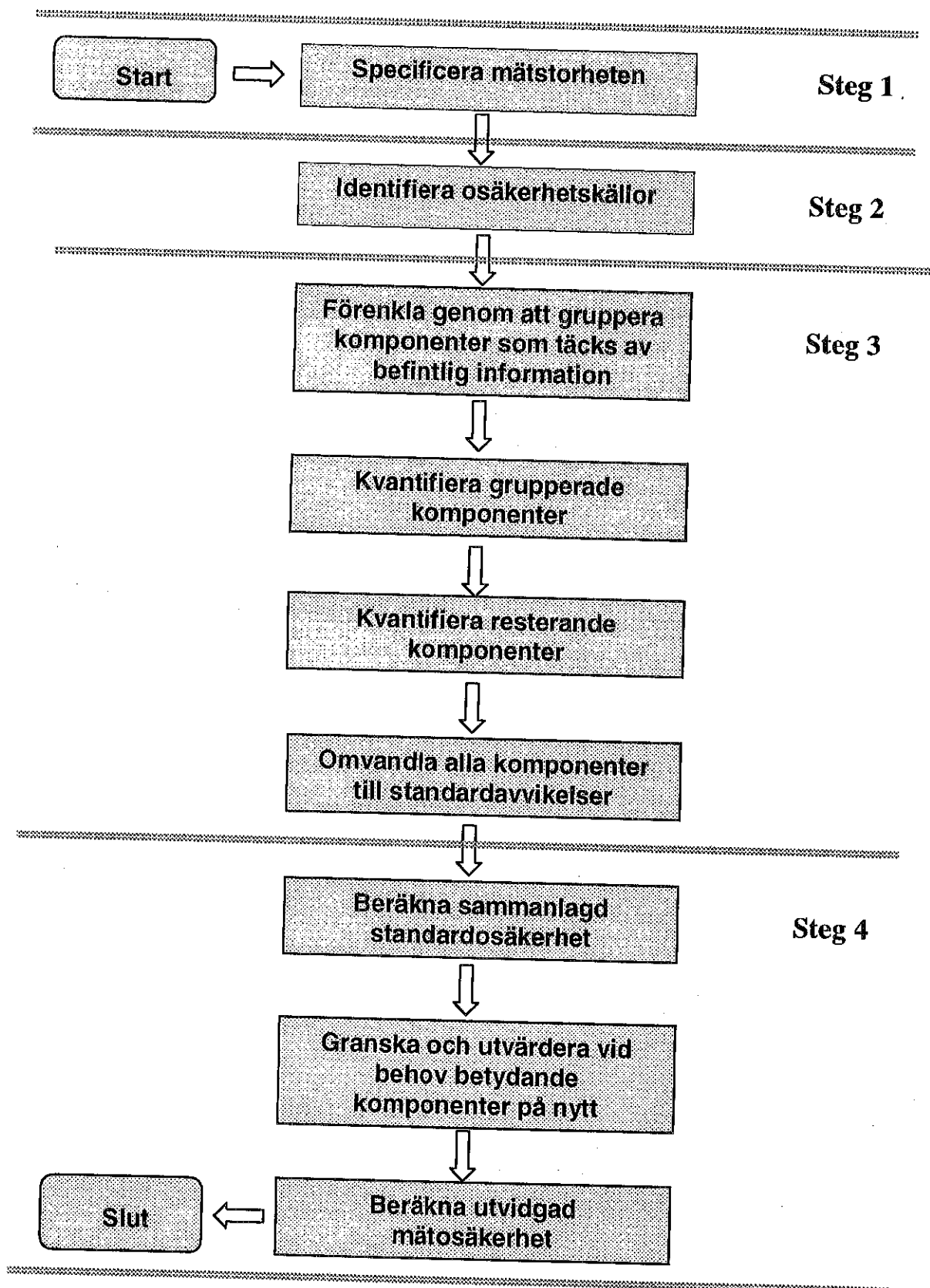
### Steg 4. Beräkning av sammanlagd standard-osäkerhet

Informationen från Steg 3 består av ett antal kvantifierade bidrag till den totala osäkerheten, antingen från enskilda källor eller från sammanlagda effekter av flera källor. Bidragen måste uttryckas som standardavvikelser, och läggas samman (kombineras) i enlighet med vissa matematiska regler, för att ge en sammanlagd (total) standardosäkerhet. En passende täckningsfaktor  $k$  (vanligtvis 2) ska användas för att ge en utvidgad mätosäkerhet.

4.2. De följande kapitlen ger vägledning om processens genomförandet och visar hur arbetet kan förenklas om man har tillgång till information om den sammanlagda effekten av ett antal osäkerhetskällor.

\*\* Begreppet instorhet behandlas i avsnitt 4.1.2 - 4.1.3 i Referens [2].

†† "Specifikationen" i Steg 1 som den behandlas här och i exemplet i Bilaga A, innefattar i regel både en definition av mätstorheten samt en beskrivning av mätrutinen. Undantag är empiriska metoder (7.8.)



Figur 1. Processen för uppskattning av mätosäkerhet

## 5. Steg 1 - Specifikation av mätstorheten

5.1. "Specifikationen" kräver både en klar och entydig redogörelse av vad som mäts, och ett matematiskt samband mellan mätstorheten och de instorheter som denna beror på. Dessa instorheter kan utgöras av andra mätstorheter, storheter som inte direkt mäts eller konstanter. I de fall ett provtagningssteg ingår i metoden måste osäkerheten för detta steg också beaktas. All sådan information ska finnas i metodbeskrivningen.

5.2. I analytiska mätningar, är det särskilt viktigt att skilja mellan mätningar som syftar till att få fram resultat som är oberoende av den använda metoden, och sådana som inte är det. De senare kallas ofta *empiriska metoder*. Exemplet nedan får förtydliga detta ytterligare.

### EXEMPEL

1. Metoder för bestämning av mängden nickel i en legering förväntas normalt ge samma resultat, i samma enheter, vanligtvis uttryckt som en mass- eller molfraktion. I princip skulle varje systematisk effekt orsakad av metodfel eller provsammansättning (matrix), behöva korrigeras trots att det är vanligare att säkerställa att sådana effekter är små. Vid presentation av resultat skulle man normalt inte behöva ange vilken metod som använts, utom för information. Metoden är inte empirisk.

2. Bestämningar av "extraherbart fett" kan skilja sig åt påtagligt, beroende på de specificerade extraktionsförhållandena. Eftersom "extraherbart fett" är helt beroende av val av förhållandena; är den använda metoden *empirisk*. Det är inte meningsfullt att korrigera för i metoden inneboende systematiska fel eftersom mätstorheten definieras av den använda metoden. Resultat rapporteras därför i allmänhet med hänvisning till metoden, utan sådana korrekationer.

3. Vid förhållanden där variationer i substrat eller sammansättning, leder till stora och oförutsägbara effekter, utarbetas ofta en bestämd metod med enda syfte att uppnå jämförbarhet mellan laboratorier som gör analyser på samma material. Metoden kan sedan accepteras som en lokal, nationell eller internationell standard utifrån vilken beslut, t.ex. rörande handel, kan fattas utan någon avsikt att erhålla ett absolut mått på den sanna mängden analyt. Korrekationer för metodfel eller matrixeffekt ignoreras genom konvention (vare sig de har minimerats i metodutveckling eller ej). Resultat rapporteras normalt okorrigerade för matrix- eller metodfel. Metoden är *empirisk*.

5.3. Skillnaden mellan empiriska och icke-empiriska (ibland benämnda *rationella*) metoder är viktig eftersom den påverkar osäkerhetsuppskattningen. I exempel 2 och 3 ovan är, p.g.a. de använda konventionerna, osäkerheter sammanhörande med en del tämligen stora effekter inte relevanta vid normal användning. Hänsyn bör alltså tas till om resultaten förväntas vara beroende av, eller oberoende av den använda metoden och eventuella andra faktorer, och endast de effekter som är relevanta för resultatet som rapporteras ska ingå i osäkerhetsuppskattningen.



## 6. Steg 2 - Identifiering av osäkerhetskällor

6.1. En utförlig lista över möjliga och relevanta osäkerhetskällor ska ställas samman. I det här läget är det inte nödvändigt att tänka på hur stora enskilda komponenter kan vara; syftet är att bli helt klar över vad som "kan ställa till det" och som man därför behöver tänka på. Steg 3 tar upp det bästa sättet att behandla varje osäkerhetskälla.

6.2. Vid framtagning av listan med osäkerhetskällor, är det i allmänhet praktiskt att börja med det grunduttryck som används för att beräkna mätstorheten. Samtliga instorheter i uttrycket kan ha en osäkerhet förknippad med sitt värde och är därför möjliga osäkerhetskällor. Dessutom kan det finnas influensstorheter, t.ex. extraktionstid eller temperatur, som inte uppträder direkt i grunduttrycket men som ändå påverkar resultatet. Alla dessa olika effekter ska tas med. Ytterligare information ges i Bilaga C.

6.3. Ishikawadiagrammet [8-9] är ett smidigt sätt att sammanställa osäkerhetskällor, visa hur dessa hänger samman och inverkar på slutresultatet. Konstruktionen beskrivs i Bilaga D och diagrammet används i exemplen (Bilaga A). Diagrammet minskar också risken att räkna med samma källa flera gånger.

6.4. Med alla osäkerhetskällor identifierade kan deras effekt på resultatet i princip beskrivas av en formell mätmodell där varje effekt hör ihop med en särskild instorhet eller parameter i en ekvation. Detta matematiska uttryck utgör då en fullständig modell över mätprocessen, med alla individuella faktorer som påverkar resultatet. Strävan är att teckna ett så fullständigt uttryck som möjligt även om det kan vara komplicerat. Detta eftersom uttrycket i allmänhet inverkar på hur individuella osäkerhetsbidrag läggs samman.

6.5. Det kan dessutom vara användbart att se en mät rutin som en serie diskreta steg där varje steg är förenad med en osäkerhet som kan bedömas separat. Detta är särskilt användbart där likartade mät rutiner delar gemensamma steg. De separata osäkerheterna i varje steg utgör bidrag till den totala osäkerheten.

6.6. I rutinsammanhang är det vanligare att betrakta osäkerheter sammanhörande med den

fullständiga metodens prestanda, som exempelvis precision eller systematiskt fel uppmätt mot lämpliga referensmaterial. Dessa bidrag utgör normalt de dominerande bidragen till osäkerhetsuppskattningen och behandlas enklast som separata effekter på resultatet. Andra möjliga bidrag behöver då bara utvärderas för att kontrollera deras betydelse, och endast de som är signifikanta ska kvantifieras. Detta tillvägagångssätt beskrivs närmare i 7.2.1, som behandlar hur resultat från metodvalideringsstudier används.

6.7. Typiska osäkerhetskällor är:

- *Provtagning*

När provtagning är en del i den specificerade rutinen, utgör slumpmässiga variationer mellan olika prover och möjligheter till systematiska fel i provtagningsrutinen osäkerhetskomponenter som påverkar slutresultatet.

- *Förvaringsförhållanden*

Om prover inte analyseras omgående kan förvaringsförhållandena påverka resultaten. Såväl tiden som andra förhållandena ska betraktas som osäkerhetskällor.

- *Instrumenteffekter*

Instrumenteffekter kan innefatta t.ex. begränsningar i noggrannhet vid kalibreringen av en analysvåg; en termostateringsutrustning som håller en medeltemperatur som skiljer sig (inom specifikationen) från dess indikerade inställningspunkt eller överföringseffekter från en provväxlare.

- *Renhet hos reagens*

Koncentrationen hos en lösning är inte exakt känd även om utgångsmaterialet har karakteriserats noga, eftersom det finns en viss osäkerhet förknippad med karakteriseringen. Många organiska färgämnen är inte helt rena utan kan innehålla isomerer och oorganiska salter. Renheten hos färgämnen och liknande substanser anges vanligen av tillverkarna till

viss *minsta* nivå. Varje antagande om renhet ger upphov till en osäkerhetskomponent.

- *Antagande om stokiometri*

Avvikelse från stoikiometriska samband, ofullständiga reaktioner eller sidoreaktioner kan behöva beaktas.

- *Mätförhållanden*

Volumetriska glasvaror används ibland vid en omgivningstemperatur som skiljer sig från kalibreringstemperaturen. Stora temperatur-effekter ska korrigeras, och varje osäkerhet om vätskans och glasets temperatur ska beaktas. På samma sätt kan luftfuktigheten vara betydelsefull för material som är känsliga för sådana förändringar.

- *Proveffekter*

Utbytet av en analyt från en komplex provmatrix, eller instrumentresponser, kan påverkas av andra ämnen i matrix. Vid specieringsanalys<sup>##</sup> kan denna effekt öka ytterligare.

Stabiliteten hos ett prov/analyt kan ändras under analys som följd av förändringar i temperatur eller ljusförhållanden.

Då en analyt tillsätts ett prov, t.ex. för att bestämma utbytet, kan tillsatsen reagera annorlunda än analyten i provet. Detta medför en osäkerhet i utbytet som måste uppskattas.

- *Beräkningseffekter*

Val av kalibreringsmodell, t.ex. anpassning av punkter på en kurva till en rät linje, leder till sämre anpassning och större osäkerhet.

Avkortning (trunkering) och avrundning kan leda till felaktigheter i slutresultatet. Eftersom sådana fel sällan kan förutses, kan man behöva täcka in dessa med ett osäkerhetsbidrag.

- *Korrektion för blankprover*

Både det sätt på vilket blanken bestämts och dess värde medför osäkerheter. Detta är särskilt viktigt vid spårämnesanalys.

- *Operatörseffekter*

Möjligheten att konsekvent läsa av en mätare eller skala högt eller lågt.

Möjlighet att göra en något annorlunda tolkning av metoden.

- *Slumpmässiga effekter*

Slumpmässiga effekter bidrar till osäkerheten i alla bestämningar och ska självfallet beaktas.

ANM. Osäkerhetskällorna i avsnitt 6.7. är inte nödvändigtvis oberoende.

<sup>##</sup> Begreppet speciering används för att beskriva analyser där förekomsten av en eller flera former av ett grundämne eller annan substans bestäms. T.ex. koncentrationerna av Se(IV), Se(VI) och den totala koncentrationen av Se i ett vattenprov.

## 7. Steg 3 – Kvantifiering av mätosäkerhet

### 7.1. Inledning

7.1.1. När man väl har identifierat osäkerhetskällorna (Kapitel 6) ska man beräkna storleken på de olika bidragen. Detta görs antingen genom att

- utvärdera osäkerheten för varje individuell källa och därefter lägga samman bidragen på det sätt som beskrivs i kapitel 8. Exempel A1-A3 visar detta närmare.

eller

- genom att direkt bestämma det sammanlagda bidraget till osäkerheten från några eller alla källor utifrån kända metodprestanda. Exempel A4-A6 visar sådana tillämpningar.

I praktiken är en kombination av dessa två angreppssätt nödvändigt och också det mest praktiska.

7.1.2. Oavsett vilken av sätten som används, är det sannolikt att mycket av den nödvändiga informationen finns tillgänglig från utvecklings- och valideringsarbete, extern kvalitetssäkring och intern kvalitetskontroll, samt från annat experimentellt arbete som utförts för att fastställa metodens prestanda. Viss information måste man eventuellt skaffa sig genom fler experiment, eller så kan man uppskatta mätosäkerhet på basis av tidigare erfarenhet eller göra bedömningar så som beskrivs i avsnitt 7.10 – 7.14.

### 7.2. Rutiner för utvärdering av mätosäkerhet

7.2.1. Tillvägagångssättet för att uppskatta den totala mätosäkerheten beror på vilken information om metodprestanda som finns tillgänglig. En lämplig strategi är:

- **Jämför kraven med tillgänglig information**

Först ska listan med osäkerhetskällor undersökas för att fastställa vilka källor som täcks av den tillgängliga informationen. Detta görs genom direkt undersökning av det särskilda bidraget eller indirekt genom variationen från försök med den fullständiga metoden. Dessa källor ska kontrolleras mot

listan som togs fram i steg 2 och mot ev. kvarvarande källor för att enkelt kunna visa vilka osäkerhetsbidrag som beaktats.

- **Skaffa mer information**

För osäkerhetskällor som inte täcks av den tillgängliga informationen, hämtas mer information från litteraturen eller från certifikat, utrustningsspecifikationer etc., eller så planeras fler experiment. Dessa experiment kan bestå av specifika undersökningar av ett enskilt osäkerhetsbidrag, eller en metodvalideringsstudie (t.ex. baserad på provningsjämförelse) som utförs för att säkerställa representativ variation av en eller flera viktiga faktorer.

7.2.2. Det är viktigt att inse att inte alla komponenterna ger ett signifikant bidrag till den sammanlagda osäkerheten; i praktiken är det i själva verket sannolikt att bara ett litet antal gör det. Om det inte finns ett stort antal osäkerhetskomponenter, behöver inte de som är mindre än en tredjedel av den största utvärderas i detalj. En preliminär beräkning av bidraget från varje komponent eller grupper av komponenter ska göras och de som inte är betydelsefulla tas bort.

7.2.3. De följande avsnitten ger vägledning om användbarheten och begränsningar för information som anskaffats under särskilda förhållanden och om den ytterligare informationen som behövs för en beräkning av total osäkerhet.

### 7.3. Betydelsen av tidigare undersökningar

7.3.1. När osäkerhetsberäkningar grundas, helt eller delvis, på tidigare undersökningar av metodprestanda, är det nödvändigt att bevisa giltigheten av sådana undersökningsresultat. Detta görs vanligen genom att

- visa att en precision jämförbar med tidigare kan erhållas.
- visa att använda värden på systematiska fel är giltiga, vanligen genom bestämningar utförda på lämpliga referensmaterial (se till exempel

ISO Guide 33 [10]), genom lämpliga tillsatsförsök, eller genom tillfredsställande resultat i lämpliga kvalifikationsprovningar eller andra provningsjämförelser.

- Visa att resultaten är under statistisk kontroll, genom användning av regelbundna interna kvalitetskontroller och implementering av effektiva kvalitetssäkringsåtgärder.

7.3.2. När ovanstående villkor är uppfyllda, och metoden används inom sitt arbetsområde och sitt arbetsfält, är det normalt godtagbart för laboratoriet att använda information från tidigare valideringsstudier direkt till osäkerhetsuppskattningar.

#### 7.4. Uppskattning av osäkerhet genom kvantifiering av enskilda komponenter

7.4.1. När ingen eller lite information från metodstudier finns tillgänglig, är det lämpligast att utvärdera varje osäkerhetskomponent för sig.

7.4.2. Normalt inleds arbetet med att en detaljerad matematisk modell över mätningen görs (Kapitel 5-6, särskilt avsnitt 6.4). Standardosäkerheter för varje bidrag tas fram och läggs samman enligt regler för osäkerhetsfortplantning (Kapitel 8).

7.4.3. Detaljerade anvisningar om hur individuella bidrag utvärderas genom experiment eller på andra sätt ges i 7.10 – 7.14, i Exempelen A1 – A3 samt i Referens [2].

#### 7.5. Mätning på certifierade referensmaterial

7.5.1. Mätningar på CRM sker normalt då en metod valideras/omvalideras. Det är ett effektivt sätt att kalibrera den fullständiga mätrutinen mot en spårbar referens. Eftersom mätningen ger information om den sammanlagda effekter för många möjliga osäkerhetskällor, är den ett mycket bra underlag då mätosäkerheten utvärderas.

ANM. ISO Guide 33 [10] visar hur referensmaterial används för kontroll av metodprestanda.

#### 7.6. Uppskattning av osäkerhet baserat på tidigare metodutvecklings- och valideringsarbete

7.6.1. En särskild provningsjämförelse, utförd enligt AOAC/IUPAC [11] eller ISO 5725 [12],

för att validera en publicerad metod, är en värdefull informationskälla som stöd åt en osäkerhetsuppskattning. Mätunderlaget består vanligen av standardavvikelsen för reproducerbarhet  $s_R$  för flera signalnivåer, och en undersökning av det lineära haltområdet där det framgår hur reproducerbarheten ändras med signalnivån. En bedömning av systematiska fel baserat på en analys av ett CRM kan också ingå. Hur denna information kan utnyttjas beror på faktorerna som beaktades när undersökningen gjordes. Då information och krav jämförs (7.2), ska framförallt följande källor beaktas:

- *Provtagning.*  
Provningsjämförelser innefattar sällan en provtagningsfas. Om den internt använda metoden inbegriper uttag av delprover (eng: subsampling<sup>2)</sup>), eller om mätstorheten (se Specifikation) beräknar en bulkegenskap från ett liten provmängd, bör provtagnings-effekterna undersökas och deras effekter tas med.
- *Förbehandling*  
I de flesta undersökningar homogeniseras och stabiliseras provet före utskick. Det kan vara nödvändigt att undersöka och lägga till effekterna av särskilda förbehandlingssteg som används på det enskilda laboratoriet.
- *Metodfel*  
Förekomst av systematiska fel i metoden undersöks ofta före eller under provningsjämförelsen. Där det är möjligt sker detta genom jämförelse med referensmetoder eller referensmaterial. I de fall det systematiska felet, osäkerheten i de använda referensvärdena, och precisionen för kontrollen av systematiskt fel är små jämfört med spridningen mellan laboratorier ( $s_R$ ), behövs ingen ytterligare hänsyn tas till osäkerhet i metodfelet.
- *Variation i förhållanden*  
Om laboratorierna som deltar i en provningsjämförelse hela tiden använder genomsnittliga värden för de tillåtna experimentförhållandens variation (t.ex. 20 °C vid tillåtet intervall på 20±3 °C), leder detta till en underskattning av de resultat som är möjliga utifrån den definierade metoden. Där sådana effekter har undersökts och visats vara betydelselösa över hela sitt tillåtna område, fordras emellertid ingen ytterligare hänsyn.

- *Ändringar i provmatrix*  
Osäkerheter som uppkommer från matrissammansättningar eller interferensnivåer utanför det område som täcks av undersökningen måste beaktas.

**7.6.2.** Varje betydande osäkerhetskälla som inte täckts in av provningsjämförelsen, måste utvärderas som en standardosäkerhet och läggas samman med  $s_R$  på vanligt sätt (Kapitel 8).

**7.6.3.** När metoderna används inom sitt definierade område, när jämförelsen mellan krav och tillgänglig information visat att provningsjämförelsen täcker in alla identifierade osäkerhetskällor, eller då bidragen från eventuella andra källor, t.ex. de som diskuteras i avsnitt 7.6.1., har visats vara försumbara, kan standardavvikelsen för reproducerbarhet  $s_R$ , användas som mått på den sammanlagda standardosäkerheten (vid behov anpassad till koncentrationsnivå).

## 7.7. Osäkerhetsuppskattning vid internt utvecklings- och valideringsarbete

**7.7.1.** Interna utvecklings- och valideringsstudier inriktar sig främst på de parametrar och metodegenskaper som anges i avsnitt 3.1.3. Osäkerhetsuppskattning från dessa utgörs av:

- Bästa möjliga uppskattning av total precision.
- Bästa möjliga uppskattning av totalt metodfel och dess osäkerhet.
- Kvantifiering av eventuella osäkerheter som inte täcks in fullständigt av ovanstående undersökningar.

### Undersökning av precision

**7.7.2.** Precisionsbidraget ska så långt som möjligt uppskattas över en längre tidsperiod, och väljas så att naturlig variation hos alla faktorer tillåts påverka resultatet. Detta kan innefatta:

- Standardavvikelsen för resultat för ett typiskt prov som analyserats flera gånger över en längre tidsperiod, om möjligt med användning av olika kemister och utrustning. Resultat från den interna kvalitetskontrollens driftskontrollstatistik kan ge tillräcklig information.
- Standardavvikelsen för upprepade analyser på olika provmaterial.

ANM. Upprepningar ska utföras vid påtagligt olika tidpunkter för att få uppskattning av den mellanliggande precisionen  $s_d$ . Upprepade försök på samma material ger endast uppskattning av repeterbarheten.

- Flerfaktorförsök utvärderade med variansanalys (ANOVA) för att få uppskattningar av separata bidrag.

**7.7.3.** Precisionen kan variera betydligt med signalnivån. Ofta ökar standardavvikelsen betydligt och systematiskt med analytkoncentrationen. I sådana fall måste osäkerhetsuppskattningen anpassas efter resultat på olika nivåer. Bilaga E.4 ger mer vägledning om hur nivåberoende bidrag till mätosäkerhet hanteras.

### Undersökning av metodfel

**7.7.4.** Totala metodfel uppskattas bäst genom upprepade analyser av ett lämplig CRM med den fullständiga metoden. Om det systematiska felet är försumbart, är osäkerheten för det systematiska felet lika med den sammanlagda osäkerheten för CRM-värdet och den standardavvikelse som är förbunden med kontrollen av det systematiska felet.

ANM. Metodfel beräknade på detta sätt innefattar systematiskt fel i laboratoriets arbete och ett eventuellt inneboende systematiskt fel för metoden som används. Särskilda överväganden kan gälla för empiriska metoder (se 7.5.1.).

- När referensmaterialets egenskaper endast delvis överensstämmer med provernas, ska ytterligare faktorer beaktas, t.ex. skillnader i homogenitet och sammansättning. Referensmaterial är ofta mer homogena än internt framtagna testprover. Kemistens erfarenhet ska utnyttjas för att göra en bedömning av osäkerhetsbidraget om det behövs (7.14).
- Effekter som kommer av olika analytkoncentrationer ska beaktas. Det är t.ex. vanligt att extraktionsförluster skiljer sig åt för höga och låga koncentrationer.

**7.7.5.** Metodfel fastställs ofta genom att resultaten jämförs med de som man får med en referensmetod. Om skillnaden inte är statistiskt signifikant, utgörs den sammanlagda osäkerheten av osäkerheten för referensmetoden (om tillämpligt; se avsnitt 7.8.1) och standardosäkerheten för experimentet.

Det senare bidraget till osäkerhet utgörs av standardavvikelsen som används i det signifikanstest som används för att undersöka skillnaden.

## EXEMPEL

Resultat från bestämningar av selenkoncentrationen med Metod 1 och en referensmetod (Metod 2) jämförs:

	$\bar{x}$	$s$	$n$
Metod 1	5.40	1.47	5
Metod 2	4.76	2.75	5

Standardavvikelseerna läggs samman för att ge en s.k. poolad standardavvikelse  $s_c$ .

$$s_c = \sqrt{\frac{1.47^2 \cdot (5-1) + 2.75^2 \cdot (5-1)}{5+5-2}} = 2.20$$

och ett motsvarande värde för  $t$ :

$$t = \frac{5.40 - 4.76}{2.20 \cdot \sqrt{1/5 + 1/5}} = \frac{0.64}{1.4} = 0.46$$

Det kritiska värdet för  $t$  ( $t_{crit}$ ) är 2,3 för åtta frihetsgrader. Skillnaden mellan de två medelvärdena är alltså inte signifikant. Den uppmätta skillnaden (0.64) jämförs med en standardavvikelse på 1.4 ovan. Värdet 1.4 är den standardavvikelse som hör samman med uppmätt skillnad, och den utgör därmed det relevanta bidraget till osäkerheten förenat med det undersökta metodfelet.

**7.7.6.** Totalt metodfel kan också undersökas genom tillsats av analyt till ett tidigare undersökt material. Samma beaktanden gäller som för undersökningen av referensmaterial (ovan). Dessutom ska hänsyn tas till att den tillsatta analyten kan reagera annorlunda än den analyt som finns i provet från början. Sådan hänsyn kan vara grundad på:

- undersökningar av metodfelet för olika matrix och tillsatsens storlek,
- jämförelse av resultat uppmätta för ett referensmaterial med utbytet av tillsatt analyt till samma referensmaterial,
- bedömningar baserad på specifika material med känt extremt beteende. Ett exempel är muskelvävnad från ostron, en vanlig marin referens, som vid uppslutning ofta orsakar medfällning av en del grundämnen med

kalciumsalter. Det kan ge en bedömning av "worst case"-utbyte på vilken en osäkerhetsberäkning kan grundas (t.ex. genom att behandla det resultatet som ett extremvärde i en rektangulär eller triangulär fördelning).

- bedömning baserad på tidigare erfarenhet.

**7.7.7.** Metodfel kan även uppskattas genom jämförelse av metodens resultat med ett värde bestämt genom s.k. standardadditionsteknik. Här tillsätts kända mängder av analyten till portioner av provmaterialet varefter analytkoncentrationen utvärderas genom extrapolering. Osäkerheten förknippad med det systematiska felet domineras då i allmänhet av de osäkerheter som hör samman med extrapoleringen, kombinerat (där det är lämpligt) med varje signifikant bidrag från beredningen och utförandet av tillsatsen.

ANM. För att direkt vara relevanta ska standardadditionerna inte göras till ett upparbetat extrakt utan till det ursprungliga provet.

**7.7.8.** Det är ett allmänt krav i Referens [2] att korrektioner ska utföras för alla kända och betydande systematiska effekter. Där en korrektion görs för att ta hänsyn till ett betydande totalt metodfel, uppskattas osäkerheten för metodfelet enligt avsnitt 7.7.5.

**7.7.9.** I de fall metodfelet är signifikant men man ändå bortser från det av praktiska skäl, krävs ytterligare åtgärder (se 7.15).

### Övriga faktorer

**7.7.10.** Effekten av eventuella återstående faktorer ska beräknas separat, antingen genom experimentell variation eller från väl etablerade teoretiska modeller. Osäkerheten för dessa faktorer uppskattas, registreras och läggs samman med övriga bidrag på vanligt sätt.

**7.7.11.** Då effekten av övriga faktorer är försumbar i jämförelse med undersökningens precision (d.v.s. statistiskt icke-signifikant), rekommenderas att faktorn förses med ett osäkerhetsbidrag som svarar mot standardavvikelsen i det relevanta signifikanstestet.

## EXEMPEL

En metod tillåter att variationen i extraktionstid är 1 timme. Effekten undersöks med ett t-test för vardera fem bestämningar på varje prov, för den normala extraktionstiden ( $t_1$ ) och för en tid minskad med 1 timma ( $t_2$ ). Medelvärdena och standardavvikelseerna ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) var:

	$\bar{x}$	$s$	$n$
tid $t_1$	1.80	0.21	5
tid $t_2$	1.70	0.17	5

Den poolade standardavvikelsen ges av

$$s_c = \sqrt{\frac{0.21^2 \cdot (5-1) + 0.17^2 \cdot (5-1)}{5+5-2}} = 0.19$$

som används i ett t-test

$$t = \frac{1.80 - 1.70}{0.19 \cdot \sqrt{1/5 + 1/5}} = 0.83$$

Detta är inte signifikant jämfört med det kritiska värdet  $t_{crit} = 2.3$ . Observera att differensen (0.1) jämförs med det beräknade värdet  $\sqrt{0.19 \cdot (1/5 + 1/5)} = 0.12$  för standardavvikelsen. Detta är osäkerhetsbidraget sammanhörande med effekten av tillåten variation i extraktionstid.

**7.7.12.** I avsnitt 7.15 behandlas hanteringen av en effekt som är statistiskt signifikant men tillräckligt liten för att i praktiken försummas.

## 7.8. Utvärdering av mätosäkerhet för empiriska metoder

**7.8.1.** En "empirisk metod" är en metod som i sig själv definierar mätstorheten. Exempel innefattar metoder för urlakning av metaller i keramik och bestämning av fiber- eller fettinnehåll i livsmedel. Empiriska metoder utarbetas för att uppnå jämförbarhet för särskilda tillämpningar (se också avsnitt 5.2 och Exempel A5).

**7.8.2.** När en empirisk metod används inom sitt fastställda tillämpningsområde, är dess metodfel definitionsmässigt noll. Under sådana förhållanden behöver beräkningen av systematiska fel bara ta hänsyn till övrigt laboratoriearbete. Detta har följande konsekvenser:

**7.8.3.** Mätningar på referensmaterial för att påvisa försumbara metodfel, eller för att fastställa dessa fel, ska utföras på referensmaterial som

certifierats med den empiriska metoden. Alternativt används referensmaterial där resultat erhållits med den empiriska metoden och där dessa resultat därför kan användas som jämförelse.

**7.8.4.** Då lämpliga referensmaterial för den empiriska metoden saknas, är den övergripande kontrollen av metodfel förenad med kontrollen av typiska storheter som påverkar resultatet, t.ex. tid, temperaturer, massor, volymer etc. Den osäkerhet som hör samman med dessa måste bedömas och antingen visas vara försumbara eller kvantifieras (se avsnitt 7.3.1).

**7.8.5.** Empiriska metoder är ofta föremål för särskilda provningsjämförelser (metodvalideringsstudier) och mätosäkerheten kan därför utvärderas som beskrivs i avsnitt 7.6.

## 7.9. Utvärdering av mätosäkerhet för tillfälliga metoder

**7.9.1.** Tillfälliga (eng. "Ad-hoc") metoder införs för vissa förberedande undersökningar eller för korta testserier på provmaterial. Tillfälliga metoder baseras vanligen på standardiserade eller väletablerade interna metoder, men anpassas i hög omfattning (till exempel för att undersöka en annan analyt) och kan i regel inte ersätta formella valideringsstudier för materialen.

**7.9.2.** Insatsen för att fastställa de relevanta osäkerhetsbidragen för tillfälliga metoder måste av resursskäl begränsas. Det är nödvändigt att i hög grad basera osäkerhetsuppskattningen på kända prestanda hos ett eller flera besläktade mätsystem eller delar i dessa system, kombinerat med en specifik undersökning som behövs för att fastställa samband i dessa undersökningar. Nedanstående rekommendationer förutsätter att ett sådant besläktat system finns tillgängligt och har undersökts tillräckligt noga för att ge en tillförlitlig uppskattning av mätosäkerheten, eller att den tillfälliga metoden består av delar från andra metoder för vilka osäkerhetsbidragen är kända.

**7.9.3.** Ett minimikrav är att den tillfälliga metoden utvärderats i sådan omfattning att det finns en uppskattning av dess totala metodfel samt en indikation om precisionen. Metodfelet fastställs i bästa fall mot ett referensmaterial, men i praktiken från utbytesförsök. Synpunkterna i avsnitt 7.7.4. gäller då, med undantag av att utbytena ska jämföras med de som fås i det besläktade

mätssystemet, för att fastställa sambandet hos de föregående undersökningarna med den aktuella tillfälliga metoden. Då den tillfälliga metoden tillämpas ska det totala systematiska felet vara av samma storleksordning som det som observerats för det besläktade mätsystemet (inom ramen för undersökningens krav).

**7.9.4.** Det minsta precisionsexperimentet utgörs av två mätningar (dubbelprov) men det är lämpligt att utföra så många upprepningar som är praktiskt möjligt. Precisionen för den tillfälliga metoden ska vara av samma storleksordning som den som erhålls i det besläktade mätsystemet.

ANM. Statistiska signifikanstest (t.ex. F-test) är vanligen inte tillförlitliga vid ett litet antal mätningar och tenderar att leda till slutsatsen att det inte finns 'någon signifikant skillnad', helt enkelt p.g.a. begränsningar hos testet. Testets styrkefunktion bör alltid beaktas. Jämförelsen av mätsystemen kan även grundas på en direkt granskning av resultaten.

**7.9.5.** Om ovanstående villkor är uppfyllda, kan osäkerhetsuppskattningen för det besläktade mätsystemet användas direkt på resultat med den tillfälliga metoden. Eventuella justeringar för koncentrationsberoende och andra kända faktorer ska dock göras.

## 7.10. Kvantifiering av individuella osäkerhetskomponenter

**7.10.1.** Det är nästan alltid nödvändigt att undersöka vissa osäkerhetskällor var för sig. Antalet varierar. I vissa fall räcker det med någon enstaka källa. I andra fall, speciellt då lite annan information om metodprestanda finns, kanske samtliga källor behöver gås igenom (se Exempel 1-3 i Bilaga A). Det finns flera generella sätt att utvärdera individuella osäkerhetskomponenter:

- genom experimentell variation
- från information i provningsrapporter och kalibreringsbevis
- från teoretiska modeller
- genom bedömningar baserade på erfarenhet eller genom understödda antaganden

Dessa sätt behandlas kortfattat nedan.

## 7.11. Uppskattning av individuella osäkerhetsbidrag genom experiment

**7.11.1.** Det är i regel inga problem att genom experiment uppskatta osäkerhetsbidrag för individuella storheter.

**7.11.2.** Standardosäkerheten som beror på slumpmässiga effekter bestäms normalt genom upprepade mätningar och uttrycks i form av standardavvikelsen för de uppmätta värdena. I regel behöver antalet mätningar inte vara fler än femton, såvida inte en hög precision erfordras.

**7.11.3.** Andra vanliga experiment beskrivs här:

- Undersökningar av hur resultatet ändras då en specifik storhet varierar är särskilt lämpligt för kontinuerliga, kontrollerbara variabler som är oberoende av andra effekter, t.ex. tid och temperatur. Graden av förändringen i resultat med ändringen i storhetsvärde kan fås genom experiment. Detta kan sen kombineras direkt med osäkerheten i storheten för att få fram det relevanta osäkerhetsbidraget.

ANM. Förändringen ska vara tillräcklig för att ändra resultatet påtagligt jämfört med undersökningens precision (t.ex. fem gånger standardavvikelsen för upprepade mätningar).

- Robusthetsstudier som systematiskt undersöker betydelsen av måttliga ändringar i parametrar är särskilt lämpliga för snabb identifiering av betydelsefulla effekter. Studierna används ofta vid metodoptimering. Detta förfaringssätt kan användas för diskreta effekter, t.ex. matrixförändringar eller mindre instrumentförändringar, som har oförutsägbara effekter på resultatet. Mer detaljerade undersökningar krävs i regel för osäkerhetsuppskattningen om man hittar en effekt som förefaller betydande. För effekter som saknar praktisk betydelse är den tillhörande osäkerheten (åtminstone för preliminär uppskattning) den som hör samman med robusthetstestet.
- Experimentell design baserad på systematiska flerfaktorförsök och avsedda för beräkning av faktoreffekter och interaktioner är särskilt användbart för försök där bestämda (eng. categorical) variabler ingår. Exempel på bestämda variabler är laboratorienummer, kemisternas namn och provtyper. Dessa variabler kännetecknas av deras värden är oberoende av storleken på effekten.

## EXEMPEL

Effekten av ändringar i provsammansättning (matrix), inom ramen för en metods arbetsområde, kan uppskattas genom utbytena från upprepade försök på olika provtyper. Genom variansanalys (ANOVA) kan sedan de olika bidragen inom och mellan provtyper uppskattas. Från det senare variansbidraget kan en standardosäkerhet som hänger samman med förändringar i sammansättningen beräknas.

## 7.12. Uppskattningar baserade på andra resultat eller information

**7.12.1.** Det är ofta möjligt att uppskatta några av standardosäkerheterna utifrån annan tillgänglig information. De följande avsnitten ger förslag på en del informationskällor.

**7.12.2.** Kvalifikationsprövningar. Ett laboratoriums resultat från regelbunden kvalifikationsprövning<sup>§§</sup> (eng. proficiency testing schemes) kan användas som en kontroll av den utvärderade osäkerheten. Osäkerheten ska vara av samma storleksordning som laboratoriets spridning i ett antal kvalifikationsprövningar i samma program. Om dessutom

- provernas sammansättning i kvalifikationsprövningen täcker hela det området som laboratoriet rutinemässigt arbetar med,
- det åsatta värdet är spårbart, och
- osäkerheten för det åsatta värdet är liten jämfört med den observerade resultat-spridningen,

så ger en sammanställning över skillnaderna mellan laboratoriets resultat och åsatt värde från upprepade kvalifikationsprövningar en bra uppskattning av den osäkerhet som kommer från de delar i mätrutinen som är inom ramen för kvalifikationsprövningen. Naturligtvis måste hänsyn även tas till systematisk avvikelse från spårbara åsatta värden och eventuella andra osäkerhetskällor (t.ex. de i avsnitt 7.6.1).

**7.12.3.** Information från kvalitetssäkring och kvalitetskontroll. Man måste säkerställa att de kvalitetskriterier som anges i metodbeskrivningar uppfylls, och att mätningar på kontrollprover visar att kriterierna kontinuerligt uppfylls. I de fall

---

<sup>§§</sup> Kvalifikationsprövning är en typ av provningsjämförelser. För definitioner, se SS-EN 45020, 12.5-6, 1992.

referensmaterial används i kvalitets-säkringssyfte, visar avsnitt 7.5 hur informationen kan användas för att uppskatta osäkerheten. Vid användningen av andra stabila material ger driftskontrollstatistiken (resultat från kontrollproverna) ett mått på den mellanliggande precisionen (Avsnitt 7.7.2). Eftersom den sammanlagda osäkerheten som uppkommer från slumpmässiga effekter inte kan vara mindre än standardavvikelsen för kontrollproverna, möjliggör kontrollen en kontinuerlig uppföljning av den angivna mätosäkerheten.

**7.12.4.** Information från leverantörer. Certifikat, Kalibreringsbevis, produktkataloger m.m. ger information om många osäkerhetskällor. Toleransen för volumetriska glasvaror (mätkolvar, pipetter etc.) finns t.ex. angivna i tillverkarens katalog eller i kalibreringsbevis för en viss artikel. Informationen kan omvandlas till standardosäkerheter och ingå i en uppskattning av sammanlagd mätosäkerhet ("osäkerhetsbudget") redan innan föremålen tas i bruk.

## 7.13. Uppskattningar baserade på teoretiska modeller

**7.13.1.** Ofta finns en väletablerad teoretisk vetenskaplig grund som kan användas som modell för effekter på resultatet. Inverkan av temperatur på volym och densitet är t.ex. väl klarlagd och beskriven med matematiska samband. I dessa fall kan osäkerheter uppskattas eller beräknas genom de regler för osäkerhetsfortplantning som beskrivs i Kapitel 8.

**7.13.2.** Under andra omständigheter kan det vara nödvändigt att använda approximativa teoretiska modeller i kombination med experimentella data. För en bestämning baserad på en tidsstyrd derivatiseringsreaktion, kan man t.ex. behöva ta hänsyn till osäkerheten som hänger samman med vald tid. Detta kan enkelt göras genom att undersöka effekten av variationer i tid. Det kan dock vara lämpligare att ta fram en modell baserad på några enkla försök för reaktionskinetiken nära de aktuella koncentrationerna. Osäkerheten uppskattas från den predicerade förändringen vid en viss tidpunkt.

## 7.14. Uppskattningar baserade på bedömningar

**7.14.1.** Utvärderingen av osäkerhet är varken ett rutinarbete eller något strikt matematiskt. Den förutsätter detaljerad kunskap om mätstorhetens egenskaper och den använda mätmetoden och rutinen. Kvaliteten på osäkerhetsvärdet och dess användbarhet beror därför slutligen på förståelse, kritiskt tänkande och ärlighet hos de som bidrar till utvärderingen.

**7.14.2.** De flesta resultatfördelningar kan tolkas på sådant sätt att det är mindre troligt att observera resultat i fördelningens utkanter än i centrum. Kvantifieringen av dessa fördelningar och deras sammanhörande standardavvikelser görs genom upprepade mätningar.

**7.14.3.** Andra sätt att bedöma intervall kan behövas när upprepade mätningar inte kan utföras eller inte ger ett meningsfullt mått på en bestämd osäkerhetskomponent.

**7.14.4.** Det finns ett stort antal exempel i analytisk kemi där det senare är förhärskande och bedömning erfordras.

#### EXEMPEL

- Bestämning av utbyte och osäkerheten för utbytet kan inte göras för varje enskilt prov. Man gör istället en bedömning för olika provklasser (*t.ex.* grupperade efter matrixtyp) och låter bedömningen gälla för alla prov av samma typ. Hur pass väl ett prov passar in i den valda klassen är i sig själv okänt och följaktligen medför förfaringsättet ett extra osäkerhetsinslag som inte har någon frekvensmässig tolkning.
- Mätmodellen som den definieras av specifikationen för analysrutinen används för att omvandla den uppmätta storheten till ett värde på mätstorheten (analysresultat). Denna modell är – liksom alla modeller inom vetenskapen – förenad med viss osäkerhet. Det är bara ett antagande att naturen uppträder enligt modellen, men detta kan man aldrig vara helt säker på.
- Användning av referensmaterial uppmuntras starkt men även dessa har sina begränsningar. Det finns främst en osäkerhet för de angivna referensvärdena. Dessutom tillkommer en osäkerhet till följd av att valt referensmaterial inte har exakt samma egenskaper som de aktuella proverna (skillnader i

sammansättning, matrix) eller inte genomgår alla steg i provupparbetningen som proverna gör.

- En annan osäkerhetskälla uppstår när mätstorheten inte definieras tillräckligt av rutinen. Ett exempel är bestämning av "permanganatoxiderbara ämnen" som otvetydigt är olika för analyserar av grundvatten och avloppsvatten. Inte endast faktorer som oxidationstemperatur, utan även kemiska effekter som provsammansättning eller störningar, kan ha en inverkan på denna specifikation.
- Tillsatsförsök med en enskild substans är vanliga i analytisk kemi. Det tillsatta ämnet kan ha likartad struktur eller ha en annan isotopsammansättning, och från resultatet bedöms utbytet av en naturlig substans eller till och med utbytet för en grupp av ämnen. Osäkerheten som sammanhänger med försöket är åtkomlig, förutsatt att man är beredd att undersöka utbytet på alla koncentrationsnivåer och förhållanden mellan de bestämda mätstorheterna och tillsatsen, och för alla "relevanta" prov-sammansättningar. Ofta ersätts dock detta arbete med bedömningar av
  - koncentrationsberoendet för utbytet av mätstorheten,
  - koncentrationsberoendet för utbytet av den tillsatta substansen,
  - utbytets beroende av (under)typ av provsammansättning (matrix),
  - identiteten på bindningssätt för naturliga och tillsatta substanser.

**7.14.5.** Bedömningar av denna typ grundas inte på direkta experimentella resultat, utan snarare på en subjektiv (personlig) sannolikhet, ett uttryck som här kan användas synonymt med "övertygelsegrad", "intuitiv sannolikhet" och "trovärdighet" [13]. Det har också antagits att denna övertygelse inte baseras på en ögonblicksbedömning utan kommit fram efter moget övervägande av sannolikheten.

**7.14.6.** Det är allmänt känt att subjektiva sannolikheter varierar från person till person, och även mellan olika tillfällen för en och samma person. Trots detta är inte bedömningarna godtyckliga eftersom de påverkas av sunt förnuft, expertkunskap, av tidigare försök och av observationer.

**7.14.7.** Detta kan förefalla vara en nackdel, men behöver i praktiken inte leda till sämre uppskattningar än de från upprepade mätningar. Detta gäller i synnerhet om den sanna, i faktiska livet, variationen i experimentella förhållanden inte kan simuleras och den resulterande variationen i resultat sålunda inte ger en realistisk bild.

**7.14.8.** Ett typiskt problem av detta slag uppkommer om variationer under lång tid behöver bedömas när ingen information från provningsjämförelser är tillgänglig. En forskare som inte vill använda en subjektiv sannolikhet när en faktiskt uppmätt inte är tillgänglig, försummar sannolikt viktiga bidrag till den sammanlagda osäkerheten och blir följaktligen mindre objektiv i sin bedömning.

**7.14.9.** Två egenskaper hos komponenter uppskattade utifrån övertygelsegrad är väsentliga vid beräkningen av den sammanlagda osäkerheten.

- övertygelsegraden betraktas som intervallvärderad, vilket innebär att en undre och en övre gräns likt en klassisk sannolikhetsfördelning ges,
- samma beräkningsregler används vid kombination av osäkerhetsbidrag baserade på övertygelsegrad som för standardavvikelser framtagna med andra metoder.

## 7.15. Betydelsen av systematiska fel

**7.15.1.** Som nämnts tidigare är det ett generellt krav i Referens [2] att mätresultat korrigeras för alla identifierade och betydande systematiska effekter.

**7.15.2.** Följande sätt rekommenderas då man bedömer om ett känt metodfel kan försummas:

1. Uppskatta den sammanlagda mätosäkerheten utan att ta hänsyn till metodfelet.
2. Jämför metodfel och sammanlagd mätosäkerhet.
3. Metodfelet kan försummas om det är mycket litet jämfört med den sammanlagda mätosäkerheten.
4. När metodfelet är betydande jämfört med den sammanlagda mätosäkerheten kan någon av följande åtgärder vidtas:
  - Metodfelet elimineras eller så utförs en korrektion. Hänsyn måste tas till osäkerheten i korrektionen eller de steg som görs för att eliminera metodfelet.
  - Rapportera metodfelet och dess osäkerhet tillsammans med mätresultatet.

ANM. I de fall kända metodfel inte korrigeras p.g.a. konvention, betraktas metoden som empirisk (avsnitt 7.8).



## 8. Steg 4 – Beräkning av sammanlagd standardosäkerhet

### 8.1. Standardosäkerhet

**8.1.1.** Före kombination (sammanläggning) måste alla osäkerhetsbidrag uttryckas som standardosäkerheter, d.v.s. som standardavvikelser. Detta kan medföra omvandlingar från något annat spridningsmått. Reglerna nedan ger vägledning för hur detta går till.

**8.1.2.** När osäkerhetskomponenten har uppskattats experimentellt från upprepade mätningar kan den lätt uttryckas som en standardavvikelse. Bidraget till mätosäkerheten vid enstaka mätningar är lika med standardavvikelsen. För komponenter där resultaten är baserade på medelvärdesbildning ska standardavvikelsen för medelvärdet [B.24] användas.

**8.1.3.** När en osäkerhetsuppskattning är baserad på tidigare resultat och information, är den eventuellt redan uttryckt som en standardavvikelse eller ett konfidensintervall. Om intervallet  $\pm a$  har konfidensnivån  $p\%$  får man standardavvikelsen genom att dividera  $a$  med värdet för  $\frac{100+p}{2}$  - percentilen\*\*\* i den standardiserade normalfördelningen.

#### EXEMPEL

En specifikation anger att en vägning ligger inom  $\pm 0.2$  mg med 95% konfidensnivå. Percentilvärdet som används för att beräkna ett 95% konfidensintervall är 1.96 (se tabell över normalfördelningen). Motsvarande standardavvikelse (standardosäkerhet) blir därför  $0.2/1.96 \approx 0.1$  mg.

**8.1.4.** Om gränser på  $\pm a$  ges utan konfidensnivå och inget värde anses mer sannolikt än ett annat, är det normalt lämpligt att anta en rektangulär fördelning, med en standardosäkerhet på  $a/\sqrt{3}$  (se Bilaga E.1).

#### EXEMPEL

För en 10 ml:s mätkolv av Klass A anges en "tolerans" på  $\pm 0.2$  ml. Standardosäkerheten är  $0.2/\sqrt{3} \approx 0.12$  ml.

**8.1.5.** Om gränser på  $\pm a$  ges utan en konfidensnivå men värden i fördelningens kanter anses mindre sannolika, är det normalt lämpligt att anta en triangulär fördelning med en standardosäkerhet på  $a/\sqrt{6}$  (se Bilaga E.1).

#### EXEMPEL

För en 10 ml:s mätkolv av Klass A anges en "tolerans" på  $\pm 0.2$  ml. Interna rutinkontroller visar att värden i intervallets kanter är sällsynta. Standardosäkerheten är därför  $0.2/\sqrt{6} \approx 0.08$  ml.

**8.1.6.** När en mätosäkerhetsuppskattning baseras på en bedömning, kan komponenten uttryckas direkt som en standardavvikelse. Om detta inte är möjligt ska den maximala avvikelse som rimligen skulle kunna inträffa i praktiken uppskattas (ej inräknat rena misstag). Om ett lägre värde bedöms vara betydligt mer sannolikt, ska uppskattningen utföras utifrån antagande om en triangulär fördelning. Om det inte finns anledning att tro att ett lägre värde är sannolikare än ett högre, ska uppskattningen utföras utifrån antagande om en rektangulär fördelning.

**8.1.7.** Omvandlingsfaktorer för de vanligaste fördelningsfunktionerna ges i Bilaga E.1.

### 8.2. Sammanlagd standardosäkerhet

**8.2.1.** Efter att ha beräknat enskilda eller grupperade osäkerhetskomponenter och uttryckt dem som standardosäkerheter, är nästa steg att beräkna den sammanlagda (totala) standardosäkerheten med hjälp av en av nedan beskrivna metoder.

**8.2.2.** Det allmänna sambandet mellan osäkerheten  $u(y)$  för ett värde  $y$  och osäkerheten i de oberoende instorheterna  $x_1, x_2, \dots, x_n$  på vilka  $y$  beror ges av

$$u(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2}$$

där  $y(x_1, x_2, \dots)$  är en funktion av flera instorheter  $x_1, x_2, \dots$ ,  $c_i$  är en känslighetskoefficient utvärderad som  $c_i = \partial y / \partial x_i$  (den partiella derivatan av  $y$  med

\*\*\* Värdet kallas också  $\alpha$ -kvantilen ( $\lambda_\alpha$ ).

avseende på  $x_i$ ) och  $u(y, x_i)^{†††}$  är osäkerheten i  $y$  från  $x_i$ . Varje instorhets bidrag är helt enkelt kvadraten på den sammanhörande osäkerheten uttryckt som en standardavvikelse, multiplicerad med kvadraten på den relevanta känslighetskoefficienten. Dessa koefficienter beskriver hur värdet av  $y$  varierar då  $x_1, x_2, \dots$ , förändras.

**8.2.3.** När instorheterna inte är oberoende är sambandet mer komplext:

$$u(y(x_{i,j}, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{\substack{i, k=1, n \\ i \neq k}} c_i c_k \cdot s(x, ik)}$$

$s(x, ik)$  är kovariansen mellan  $x_i$  och  $x_k$  och  $c_i$  och  $c_k$  är kovarianserna enligt 8.2.2. Kovariansen relateras till korrelationskoefficienten  $r_{ik}$  med användning av

$$s(x, ik) = u(x_i) \cdot u(x_k) \cdot r_{ik}$$

där

$$-1 \leq r_{ik} \leq 1.$$

**8.2.4.** Dessa allmänna regler gäller vare sig osäkerheterna är relaterade till enskilda eller grupperade osäkerhetskomponenter, eller till hela metoden. När ett osäkerhetsbidrag hör ihop med hela metoden, uttrycks det dock vanligen som en effekt på slutresultatet. I sådana fall, eller då osäkerheten för en instorhet uttrycks direkt i termer av dess effekt på  $y$ , är koefficienten  $\partial y / \partial x_i$  lika med 1.0.

#### EXEMPEL

Ett resultat på  $22 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  har en uppmätt standardavvikelse på  $4.1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Standardosäkerheten  $u(y)$  som hör samman med precision är under dessa förhållanden  $4.1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Den implicita mätmodellen beskrivs förenklat som:

$$y = (\text{beräknat resultat}) + \varepsilon$$

där  $\varepsilon$  utgör effekten av slumpmässig variation under mätförhållandena.  $\partial y / \partial \varepsilon$  är därför 1.0.

**8.2.5.** Den allmänna metoden baserad på partiella derivator eller motsvarande numeriska metod måste i regel användas i beräkningarna. Undantag är i det fall ovan då känslighetskoefficienten är 1 samt i de två fall nedan då Reglerna 1 och 2 gäller.

Bilaga E.2 beskriver en approximativ numerisk metod som effektivt utnyttjar ett vanligt kalkylark (Excel motsv.) för att ge en sammanlagd standardosäkerhet [14]. Det rekommenderas att sådana beräkningsrutiner används utom för de mest enkla fallen.

**8.2.6.1** en del fall blir uttrycken för att lägga samman standardosäkerheter mycket enklare. Två regler ges nedan.

#### Regel 1

För modeller som bara har en summa eller skillnad i storheter, t.ex.  $y=(p+q+r+\dots)$ , ges den sammanlagda standardosäkerheten  $u_c(y)$  av

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots}$$

#### Regel 2

För modeller med bara en produkt eller kvot, t.ex.  $y=(p \cdot q \cdot r \dots)$  eller  $y=p/(q \cdot r \dots)$ , ges den sammanlagda standardosäkerheten  $u_c(y)$  av

$$u_c(y(p, q, \dots)) = y \cdot \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots}$$

där  $u(p)/p$  etc. är osäkerheterna i instorheterna, uttryckta som relativa standardavvikelser.

ANM. Subtraktion behandlas på samma sätt som addition, och division på samma sätt som multiplikation.

**8.2.7.** För att förenkla beräkningen av  $u_c(y)$  är det praktiskt att försöka bryta ned den ursprungliga matematiska modellen i uttryck som enbart består av operationer som täcks av en av reglerna ovan. Uttrycket

$$(o+p)/(q+r)$$

kan t.ex. brytas ned till de två elementen  $(o+p)$  och  $(q+r)$ . Osäkerheterna för vart och ett av dessa kan då beräknas med hjälp av regel 1 ovan. Därefter kan de två osäkerhetsbidragen kombineras med användning av regel 2 för att ge den sammanlagda standardosäkerheten.

**8.2.8.** Följande exempel illustrerar användningen av ovanstående regler:

††† Referens [2] använder formen  $u_i(y)$  istället för  $u(y, x_i)$ .

## EXEMPEL 1

$y = (p-q+r)$  med värdena  $p=5.02$ ,  $q=6.45$  och  $r=9.04$ , och med standardosäkerheterna  $u_p=0.13$ ,  $u_q=0.05$  och  $u_r=0.22$ ,

$$y = 5.02 - 6.45 + 9.04 = 7.61$$

$$u_c(y) = \sqrt{0.13^2 + 0.05^2 + 0.22^2} = 0.26$$

## EXEMPEL 2

$y = (op/qr)$  med värdena  $o=2.46$ ,  $p=4.32$ ,  $q=6.38$  och  $r=2.99$ , och med standardosäkerheter på  $u(o)=0.02$ ,  $u(p)=0.13$ ,  $u(q)=0.11$  och  $u(r)=0.07$ .

$$y = (2.46 \cdot 4.32) / (6.38 \cdot 2.99) = 0.56$$

$$u_c(y) = 0.56 \cdot \sqrt{\left(\frac{0.02}{2.46}\right)^2 + \left(\frac{0.13}{4.32}\right)^2 + \left(\frac{0.11}{6.38}\right)^2 + \left(\frac{0.07}{2.99}\right)^2} = 0.56 \cdot 0.043 = 0.024$$

**8.2.9.** Det finns många exempel där storleken på osäkerhetskomponenten varierar med analytnivån. Osäkerheterna i utbyte kan t.ex. vara mindre för höga koncentrationer, eller den slumpmässiga variationen i spektroskopiska signaler kan vara ungefärligt proportionell mot intensiteten (konstant **relativ standardavvikelse** [B.25]). I sådana fall är det viktigt att beakta ändringarna i den sammanlagda standardosäkerheten med analytnivån. Tre tillvägagångssätt är:

- Begränsa den specificerade rutinen eller osäkerhetsuppskattningen till ett litet koncentrationsområde.
- Ange osäkerhetsuppskattningen i form av en relativ standardavvikelse.
- Fastställ beroendet och beräkna osäkerheten för ett givet resultat på nytt.

Bilaga E.4 ger mer information om hur detta går till.

## 8.3. Utvidgad mätosäkerhet

**8.3.1.** Avslutningsvis multipliceras i regel den sammanlagda standardosäkerheten med en täckningsfaktor för att få en utvidgad mätosäkerhet. Den svarar mot ett intervall som

förväntas omfatta en stor andel av resultatens fördelning som rimligen är förknippade med mätstorheten.

**8.3.2.** Vid val av ett värde för täckningsfaktorn  $k$ , ska ett antal punkter beaktas. Dessa inbegriper:

- Kravet på konfidensnivå
- Eventuell kunskap om de bakomliggande statistiska fördelningarna
- Eventuell kunskap om antalet mätningar som använts för uppskattningen av slumpmässiga effekter (se 8.3.3).

**8.3.3.** För de flesta ändamål rekommenderas att  $k$  sätts till 2. Det kan dock innebära en underskattning om osäkerheten är baserad på statistiska observationer med relativt litet antal frihetsgrader ( $\leq 6$ ). Valet av  $k$  beror då på det effektiva antalet frihetsgrader.

**8.3.4.** I de fall den sammanlagda standardosäkerheten domineras av ett enda bidrag med mindre än sex frihetsgrader, rekommenderas att  $k$  sätts lika med det dubbelsidiga värdet i  $t$ -fördelningen för det aktuella antalet frihetsgrader och för den erforderliga konfidensnivån (i regel 95%). I Tabell 1 på nästa sida återfinns några värden på  $t$ .

## EXEMPEL

Ett vägningsmoment innehåller ett osäkerhetsbidrag från kalibrering  $u_{cal} = 0.01$  mg och ett osäkerhetsbidrag  $s_{obs} = 0.08$  mg som är standardavvikelsen för fem upprepade mätningar. Den sammanlagda standardosäkerheten  $u_c$  ges av

$$u_c = \sqrt{0.01^2 + 0.08^2} = 0.08$$

Helt klart domineras  $u_c$  av osäkerhetsbidraget  $s_{obs}$  för vilket det finns  $5-1 = 4$  frihetsgrader. Värdet på  $k$  baseras på  $t$ -fördelningen och är enligt Tabell 1 lika med 2.8 (4 frihetsgrader, 95% konfidensnivå och ett dubbelsidigt  $t$ -värde). Den sammanlagda utvidgade mätosäkerheten  $U$  blir därför  $2.8 \cdot 0.081 = 0.23$  mg.

**8.3.5** Referens [2] ger ytterligare vägledning om val av  $k$ , när ett mycket litet antal mätningar används för beräkningen av slumpmässiga effekter. Hänvisning ska ske till [2] då uppskattningar görs av antalet frihetsgrader när flera osäkerhetsbidrag är betydelsefulla.

8.3.6. I fall med normalfördelningar ger täckningsfaktorn 2 (eller vald enligt anvisningar i 8.3.3.-8.3.5. för 95% konfidensnivå) ett intervall som innehåller ungefär 95% av fördelningens värden. Det är inte lämpligt att ett värde på  $k=2$  tas för att inbegripa ett 95% konfidensintervall utan kunskap om den berörda fördelningen.

**Tabell 1.  $t$ -fördelningen för 95% konfidensnivå (dubbelsidigt).**

Antal frihetsgrader	$t$
1	12.7
2	4.3
3	3.2
4	2.8
5	2.6
6	2.5

## 9. Rapportering av mätosäkerhet

### 9.1. Grunder

9.1.1. Den nödvändiga informationen för att rapportera resultatet av en mätning beror på vad det ska användas till. De styrande principerna är:

- ta med tillräcklig mycket information så att resultatet kan utvärderas igen om ny information eller nya mätdata blir tillgängliga.
- det är bättre att ge för mycket information än för lite.

9.1.2. När detaljerna i en mätning, inklusive hur mätosäkerheten har bestäms, beror på referenser till publicerad dokumentation, är det absolut nödvändigt att dessa publikationer hålls uppdaterade och överensstämmer med metoderna som används.

### 9.2. Nödvändig information

9.2.1. En fullständig rapportering av mätresultat ska inkludera eller hänvisa till dokumentation som innehåller:

- en beskrivning av metoderna som använts för att beräkna mätresultatet och dess osäkerhet från de experimentella observationerna och övriga indata,
- värden och källor för alla korrekationer och konstanter som använts i beräkningen och osäkerhetsuppskattningen,
- en förteckning över alla osäkerhetskomponenter med full dokumentation om hur var och en av dem har utvärderats.

9.2.2. Informationen och utvärderingen ska presenteras på ett sådant sätt att viktiga steg med lätthet kan följas och resultatberäkningen vid behov upprepas.

9.2.3. Om en detaljerad rapport med mellanliggande värden krävs, ska rapporten

- redovisa samtliga värden med tillhörande standardosäkerheter för alla använda instorheter och beskriva hur dessa har erhållits,
- redovisa det matematiska sambandet mellan resultatet och instorheternas värden samt eventuella partiella derivator, kovarianser eller korrelationskoefficienter som använts för att ta hänsyn till korrelationseffekter,
- ange det uppskattade antalet frihetsgrader hos varje relevant osäkerhetskomponent (metoder för beräkning av frihetsgrader ges i Referens [2]).

ANM. Där det matematiska sambandet är mycket komplext eller inte kan anges tydligt (t.ex. existerar det bara som ett dataprogram), får sambandet beskrivas i allmänna termer eller genom hänvisning till lämpliga referenser. Det måste dock framgå klart hur resultatet och dess osäkerhet har beräknats.

9.2.4. Vid rapportering av resultaten från en rutinanalys kan det räcka med att endast ange den utvidgade osäkerheten och värdet på täckningsfaktorn.

### 9.3. Rapportering av sammanlagd standardosäkerhet

9.3.1. När osäkerhet uttrycks som sammanlagd standardosäkerhet  $u_c$  (d.v.s. som en (1) standardavvikelse), rekommenderas följande presentationssätt:

"(Resultat):  $x$  (enheter) [med en] sammanlagd standardosäkerhet på  $u_c$  (enheter) [där sammanlagd standardosäkerhet är definierat i Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, 1993, och motsvarar en standardavvikelse.]"

ANM. Det är inte lämpligt att använda symbolen  $\pm$  vid användning av standardosäkerhet eller sammanlagd standardosäkerhet eftersom symbolen är allmänt förknippad med intervall med motsvarande höga konfidensnivåer.

Text inom parenteser [ ] kan uteslutas eller kortas ner i förekommande fall.

#### EXEMPEL##

Totalhalt kväve: 35.2 g · kg<sup>-1</sup>  
Sammanlagd standardosäkerhet: 0.7 g · kg<sup>-1</sup>

\*

\*Motsvarar en standardavvikelse.

### 9.4. Rapportering av utvidgad mätosäkerhet

9.4.1. Resultatet  $x$  ska i regel redovisas tillsammans med den utvidgade (mät)osäkerheten  $U$  beräknad med täckningsfaktorn  $k=2$  (eller enligt avsnitt 8.3.3-6). Följande form rekommenderas:

"(Resultat):  $x \pm U$  (enheter)

[där] den rapporterade osäkerheten är [en utvidgad mätosäkerhet enligt definitionen i Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. ISO, Geneva, Switzerland 1993] beräknad med täckningsfaktor lika med 2, [vilket ger en konfidensnivå på ungefär 95%]"

Texten inom parenteser [ ] kan uteslutas eller avkortas i förekommande fall.

#### EXEMPEL

Totalhalt kväve: 35.2 ± 1.4 g · kg<sup>-1</sup> \*

\*Den rapporterade osäkerheten är en utvidgad osäkerhet beräknad med täckningsfaktor lika med 2 vilket ger en konfidensnivå på ungefär 95%.

### 9.5. Numerisk resultatframställning

9.5.1. Resultatets numeriska värden och dess osäkerhet ska anges med ett lämpligt antal siffror. För standardosäkerhet  $u$ , sammanlagd standardosäkerhet  $u_c$  och utvidgad osäkerhet  $U$ ,

## Även om specifikationen av mätstorheten är tydlig, finns ibland behov av att även i resultatet framhäva detaljer om använda enheter. Det gäller t.ex. för att förtydliga att resultatet avser koncentrationen beräknat på det ursprungliga provet eller på torkat material.

är det sällan nödvändigt att ge dessa med mer än två signifikanta siffror. Resultat ska avrundas för att stämma med den givna osäkerheten.

### 9.6. Överensstämmelse med föreskrivna krav

9.6.1. Föreskrifter från t.ex. myndigheter kräver ofta att man kan visa att en bestämd mätstorhet, exempelvis koncentrationen av ett kemiskt ämne, inte över- eller underskrider bestämda gränser. Mätosäkerheten har påtagliga konsekvenser för tolkningen av analysresultat i detta sammanhang:

- Osäkerheten i analysresultatet behöver eventuellt beaktas då man bedömer om angivna krav uppfylls.
- Kravgränserna kan ha satts med ett visst spelrum för mätosäkerheter.

Hänsyn ska tas till båda dessa punkter vid varje bedömning. De följande styckena ger exempel på vanlig praxis.

9.6.2. Vid antagandet att gränser har satts utan spelrum för osäkerhet, är fyra situationer uppenbara i fråga om överensstämmelse med en situation där en övre gräns inte får överskridas (Figur 2):

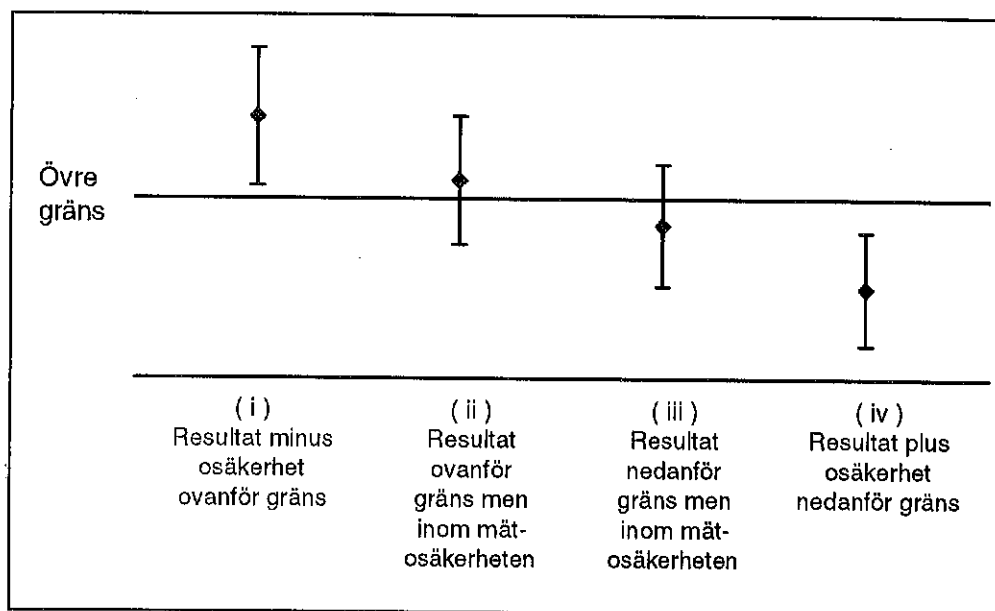
- Resultatet minus den beräknade osäkerheten överskrider gränsvärdet.
- Resultatet överskrider gränsvärdet med mindre än den beräknade osäkerheten.
- Resultatet underskrider gränsvärdet med mindre än den beräknade osäkerheten.
- Resultatet plus den beräknade osäkerheten underskrider gränsvärdet.

Fall i) tolkas normalt som bevis på att kravet inte är uppfyllt. Fall iv) tolkas normalt som bevis på att kravet är uppfyllt. Fall ii) och iii) kräver normalt enskilt övervägande mot bakgrund av eventuella överenskomelser med användaren av resultatet. Liknande argument används vid bedömning av överensstämmelse med en undre kravgräns.

9.6.3. Där det är känt eller man antar att gränser har satts med ett visst spelrum för

osäkerhet, kan en bedömning av att krav uppfyllts rimligen bara göras om detta spelrum är känt. Ett undantag uppkommer där kravspecifikationen är satt mot en angiven metod som används under överenskomna förhållanden. Det är här underförstått att osäkerheten, eller åtminstone reproducerbarheten för metoden, är tillräckligt

liten för att i praktiken lämnas utan avseende. I sådana fall, förutsatt att lämplig kvalitetskontroll äger rum, används normalt bara mätresultatet för att i rapporten indikera om kraven har uppfyllts. Detta är normalt angivet i standarder som utnyttjar detta förfaringssätt.



Figur 2. Osäkerhet och kravgränser



## Bilaga A - Exempel

### Allmän inledning

Exemplen illustrerar hur teknikerna för utvärdering av mätosäkerhet som beskrevs i Kapitel 5-8, kan tillämpas på några typiska kemiska analyser. De följer tillvägagångssättet som beskrivs i flödesschemat (Fig. 1). Varje exempel ger en översikt av analysmetoden, en förteckning över osäkerhetskällorna, de erhållna värdena för osäkerhets-komponenterna och den sammanlagda standardosäkerheten. Osäkerhetskällorna illustreras även i ett ishikavadiagram (se bilaga D).<sup>§§§</sup> Diagrammen förhindrar att osäkerhetskällor tas med två gånger och hjälper också till att gruppera komponenter vars sammanlagda effekt kan bedömas. I Exempel 1-6 visar hur man med ett kalkylark kan förenkla beräkningen av den sammanlagda standardosäkerheten (Bilaga E.2).

I Exempel 1-3 sker utvärderingen genom kvantifiering av varje individuell osäkerhetskälla. En omsorgsfull genomgång av osäkerheter som uppkommer vid användningar av vågar och volumetriska instrument görs för att illustrera utvärderingstekniken. I många kemiska analyser utgör dessa komponenter försumbara bidrag till den sammanlagda mätosäkerheten och kräver inte en detaljerad utvärdering. Istället kan det räcka med att utgå från "typiska osäkerheter" för sådana arbetsmoment men med hänsyn till de faktiska volymerna och massorna.

### Exempel A1

Det första exemplet behandlar det enkla fallet med beredning av en kalibreringslösning bestående av kadmium i salpetersyra. Syftet är att visa hur de osäkerhetskomponenter som uppkommer från grundläggande volumetriskt och gravimetriskt arbete ska utvärderas och läggas samman till en total mätosäkerhet.

---

<sup>§§§</sup> En engelsk benämning är "cause and effect diagram". På svenska kallas de ofta fiskbensdiagram.

### Exempel A2

Exempel A2 tar upp beredningen av en natriumhydroxidlösning som sedan ställs mot en lösning av kaliumväteftalat. Exemplet inkluderar utvärdering av osäkerheter från enkla volymmätningar och vägningar enligt Exempel 1, men undersöker dessutom osäkerheten för en titrimetrisk slutpunktsbestämning.

### Exempel A3

Detta exempel bygger vidare på A2 och syftar till att bestämma koncentrationen av en saltsyralösning genom titrering med natriumhydroxid. Några speciella aspekter av titrering tas upp på slutet.

### Exempel A4

Exemplet illustrerar användningen av information från internt metod-valideringsarbete (avsnitt 7.7) och visar hur informationen kan användas för att utvärdera den sammanlagda effekten från ett antal osäkerhetskällor. Det visar även hur den osäkerhet som hör samman med metodens systematiska fel kan utvärderas.

### Exempel A5

Exemplet visar hur man kan utvärdera mätosäkerheten för resultat från en "empirisk" metod (avsnitt 7.2-7.8). Mängden tungmetaller som lakas från keramiskt material enligt en standardiserad metod ska bestämmas [15]. Vi utgår från att information från provningsjämförelser<sup>\*\*\*\*</sup> och robusthetstester saknas. Syftet är att visa att det är nödvändigt att beakta den osäkerhet som uppkommer från då faktorer som t.ex. temperatur, lakningstid och syrahalt tillåts variera i en viss omfattning enligt metodbeskrivningen. Hela utvärderingsprocessen förenklas betydligt om man har

---

<sup>\*\*\*\*</sup> Karaktärisering av mätmetoder genom provningsjämförelser beskrivs bl.a. i ISO 5725:1994 [12].

tillgång till övergripande information om metodprestanda, vilket visas i Exempel A6.

### Exempel A6

Exemplet tar upp uppskattningen av mätosäkerheten vid bestämning av fiberinnehåll. Eftersom analyten definieras av den använda metoden är metoden empirisk. I detta fall finns tillgång till information från en provningsjämförelse (gemensam metodvalideringsstudie), internt kvalitets-säkringsarbete och litteraturuppgifter. Det innebär att tillvägagångssättet i avsnitt 7.6 kan användas. Den interna kvalitetskontrollen bekräftar att metoden fungerar såsom beskrivits i metodvalideringsstudien. Exemplet illustrerar hur utvärderingen av mätosäkerhet förenklas

eftersom antalet osäkerhetskällor som behövs minskar betydligt då man har tillgång till den aktuella informationen.

### Exempel A7

Det sista exemplet ger en detaljerad beskrivning av osäkerhetsuppskattningen vid bestämning av blyinnehållet i ett vattenprov med hjälp av isotoputspädning-masspektrometri. Utöver identifiering av möjliga osäkerhetskällor och kvantifiering av dessa med statistiska metoder, visar exemplet hur det dessutom är nödvändigt att utvärdera osäkerhetskomponenter genom bedömnings-förfarande enligt 7.14. Bedömningar är ett specialfall av osäkerhetsutvärdering enligt Kategori B som beskrivs i Referens [2].

## Exempel A1 - Beredning av en kalibreringslösning

### A.1.1 Inledning

Det första exemplet tar upp beredningen av en stamlösning med  $\sim 1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Cd i utspädd  $\text{HNO}_3$ . Man utgår från ett metalliskt material med hög renhet och väl dokumenterad sammansättning. Lösningen används vid kalibrering av bestämningar som utförs med atomabsorptionsspektrometri (AAS). Ett sådant här moment ingår som en liten del i de flesta moderna rutinbestämningar eftersom dessa i regel är baserade på relativa mätningar som måste kalibreras för att vara spårbara.

### A.1.2 Steg 1: Specifikation av mätstorheten

Målsättningen i det första steget är att tydligt beskriva vad som mäts. Denna s.k. specifikation består av en beskrivning av hur lösningen bereds (mätrutinen) samt det matematiska sambandet mellan vad som ska bestämmas (mätstorheten) och de instorheter som den beror på.

#### Mätrutin

Detaljerad information om beredningen ges normalt i en metodbeskrivning. Följande steg ingår:

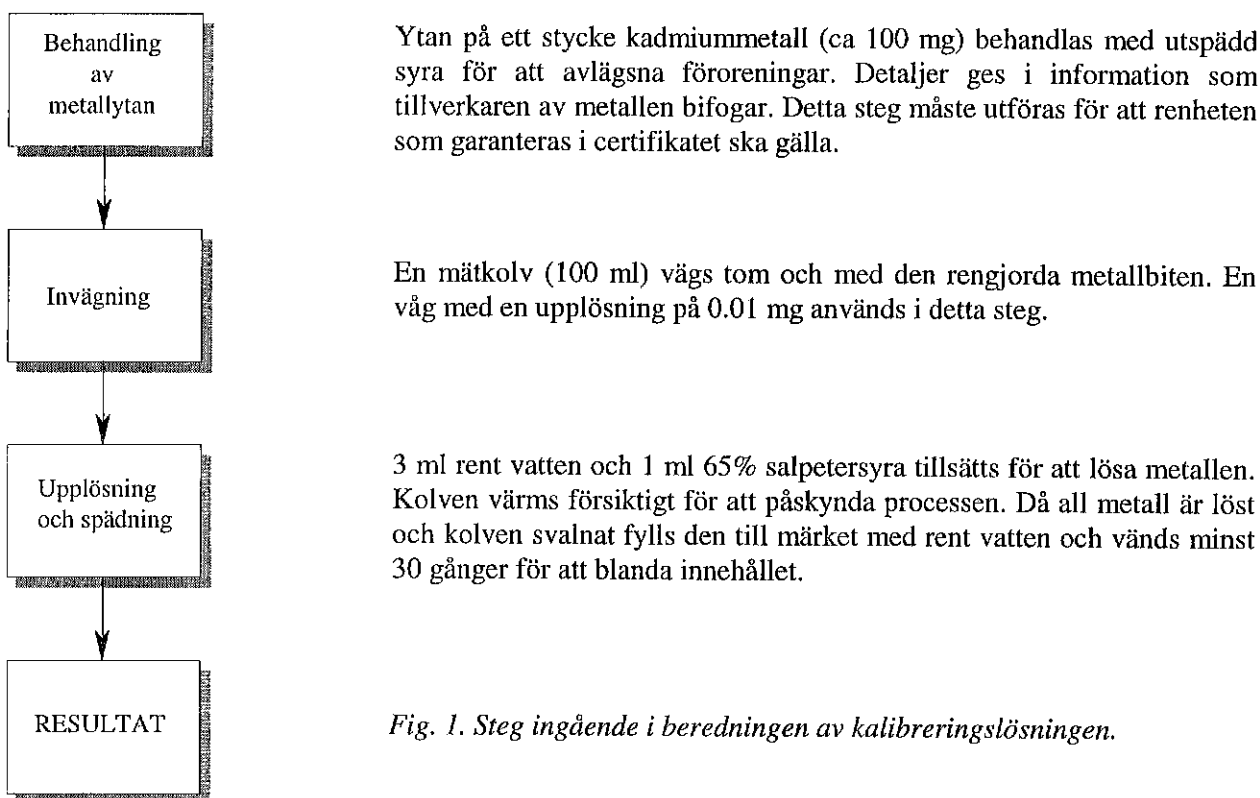


Fig. 1. Steg ingående i beredningen av kalibreringslösningen.

#### Beräkning

Mätstorheten i detta exempel är kalibreringslösningens koncentration av kadmium  $c_{Cd}$ , som beror på invägningen av metallen, dess renhet samt volymen av lösningsmedlet. Den sökta koncentrationen ges av

$$c_{Cd} = \frac{f \cdot m \cdot P}{V}$$

där

$c_{Cd}$	: kalibreringslösningens koncentration [ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ]
$f$	: omräkningsfaktor (1000) från [ml] till [l]
$m$	: massan av invägd metall [mg]
$P$	: renhet hos metallen uttryckt som massbråk
$V$	: kalibreringslösningens volym [ml]

### A.1.3 Steg 2: Identifiering och utvärdering av osäkerhetskällor

I nästa steg gäller det att skriva ner alla osäkerhetskällor som kan inverka på resultatet.

#### *Renhet P*

Ett certifikat från tillverkaren anger metallens renhet till  $99.99 \pm 0.01\%$ .  $P$  är därför  $0.9999 \pm 0.0001$ . Dessa värden beror på hur pass effektiv rengöringen av ytan är. Om tillverkarens rekommendationer följs strikt är det tillräckligt att använda den deklarerade osäkerheten som beror på föroreningar av oxider och lösta gaser. Det finns ingen uppgift om att allt metall löser sig. Det krävs därför att man gör upprepade experiment för att försäkra sig om detta.

#### *Massan av invägd metall m*

Vi ska bereda 100 ml lösning med en ungefärlig koncentration av  $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Det kräver storleksordningen 100 mg kadmiummetall som vägs in genom differensvägning. De viktigaste källorna till mätosäkerhet utgörs av slumpmässiga variationer i vägningsprocessen (repetierbarhetsbidrag), vågens avläsningsnoggrannhet (upplösning) samt ett bidrag som beror på vågens kalibreringsfunktion. Vågens kalibreringsfunktion beskrivs med dess linearitet. Dessutom finns en del övriga systematiska effekter som i regel kan försummas om de två vägningarna som ingår i proceduren utförs på samma våg, i samma massområde och inom en kort tidsperiod.

ANM. Korrektion för luftens uppträck utförs inte eftersom vägningsresultatet anges i enlighet med en konvention för vägning i luft [18]. Övriga osäkerhetskällor kan försummas. Se även Bilaga G.

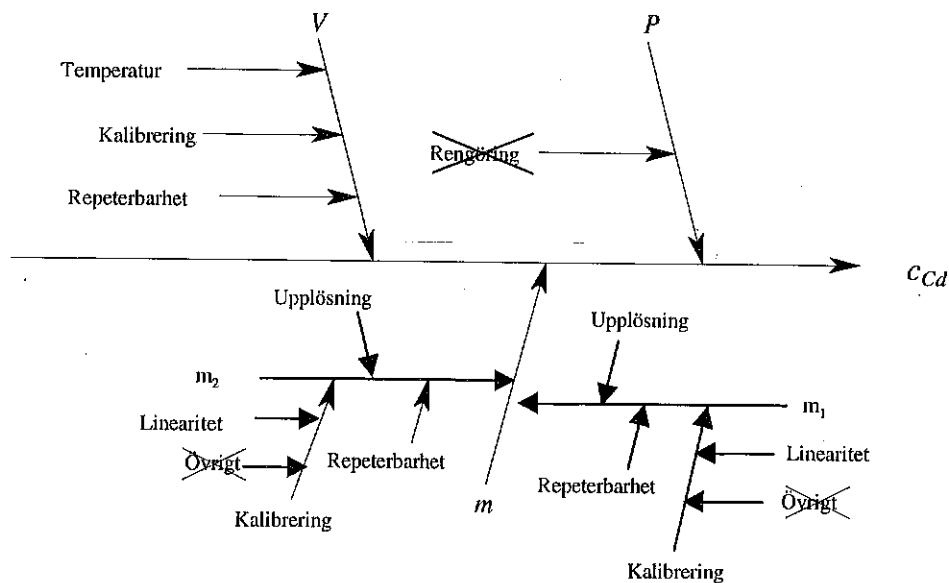
#### *Lösningens volym V*

Det finns tre huvudsakliga källor till osäkerheten för volymen hos lösningen i mätkolven:

1. Osäkerhet för mätkolvens invändiga volym, angiven av tillverkaren.
2. Variationer i volym då lösning påfylls till märket på mätkolven.
3. Avvikelser i temperaturer hos mätkolv och lösning från den temperatur som användes vid kalibreringen av mätkolven.

ANM. Syra och vatten av hög renhet används som lösningsmedel. Deras innehåll av kadmium är försumbart i detta fall.

Ett ishikawadiagram är användbart för att lättare förstå inverkan av de olika osäkerhetskällorna, särskilt i komplicerade fall. Bilaga D visar hur man tar fram ett sådant diagram och nedan visas hur det kan se ut för detta exempel.



### A.1.4 Steg 3: Beräkning av osäkerhetskomponenternas storlek

I steg 3 ska storleken på alla nu identifierade osäkerhetskomponenter uppskattas. Det sker genom direkta mätningar, på basis av tidigare experiment och/eller genom teoretiska modeller.

#### Renhet $P$

Renheten för metallen anges till  $0.9999 \pm 0.0001$ . Den angivna osäkerheten antas svara mot en rektangulär fördelning (se Bilaga E.1) eftersom annan information saknas. Standardosäkerheten  $u(p)$  ges därför av

$$u(P) = \frac{0.0001}{\sqrt{3}} = 0.000058$$

#### Massa $m$

Osäkerhetsuppskattningen för massan av kadmiummetall är baserad på information och rekommendationer från tillverkaren av vågen. Värdet 0.05 mg inkluderar de tre osäkerhetsbidragen som nämns i A.1.3.

ANM. Detaljerade osäkerhetsberäkningar för vägningsprocesser kan vara invecklade. I de fall där sådana processer ger upphov till dominerande osäkerhetsbidrag i samband med kemiska analyser, är det viktigt att noga studera rekommendationer från tillverkare av våg och annan utrustning.

#### Volym $V$

1. *Kalibrering*: Tillverkaren anger mätkolvens volym vid 20 °C till  $100 \pm 0.1$  ml. Någon konfidensnivå eller annan statistisk information ges inte. Vi måste därför göra ett antagande. Tillverkaren övervakar kontinuerligt produktionen för att försäkra sig om att uppfylla specifikationerna och undanröja betydande systematiska fel. Det är därför rimligt att anta att kolvens nominella volym är mer sannolik och standardosäkerheten beräknas utifrån antagande om en triangelfördelning.

$$\frac{0.1}{\sqrt{6}} = 0.041 \text{ ml}$$

2. *Repetierbarhet*: Osäkerheten från variationer i fyllningen kan uppskattas med repeterbarhetsförsök. Ett försök med tio upprepade fyllningar där vätskan i en typisk mätkolv vägs resulterade en standardavvikelse på 0.02 ml. Detta värde kan användas direkt som en standardosäkerhet
3. *Temperatur*: Tillverkaren anger att mätkolven har kalibrerats vid 20 °C medan temperaturen på laboratoriet bedöms variera mellan 16 och 24 °C d.v.s.  $\pm 4$  °C. Effekten av temperaturvariationen beräknas utifrån temperaturområdet och relevanta volymutvidgningskoefficienter. Vi bortser från glasets volymutvidgning eftersom denna är mycket mindre än vätskans. Volymutvidgningskoefficienten för vatten är  $2.1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , vilket ger en total volymvariation på

$$\pm(100 \text{ ml} \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \cdot 4) = \pm 0.084 \text{ ml}$$

Standardosäkerheten beräknas under antagande om en rektangulär fördelning till,

$$\frac{0.084}{\sqrt{3}} = 0.048 \text{ ml}$$

De tre bidragen kombineras till en standardosäkerhet  $u(V)$  för volymen  $V$ ,

$$u(V) = \sqrt{0.041^2 + 0.02^2 + 0.048^2} = 0.066 \text{ ml}$$

#### A.1.5 Steg 4: Beräkning av sammanlagd standardosäkerhet

Information om de individuella osäkerhetsbidragen summeras i tabellen nedan.

	Beskrivning	Värde	Standardosäkerhet $u(x_i)$	Relativ standardosäkerhet $u(x_i)/x_i$
$m$	Massa invägd metall	100.28 mg	0.05 mg	0.00050
$P$	Metallens renhet	0.9999	0.000058	0.000058
$V$	Mätkolvens volym	100.0 ml	0.066 ml	0.00066
$f$	omräkningsfaktor	1000	0	0

Kalibreringslösningens koncentration  $c_{Cd}$  ges av

$$c_{Cd} = \frac{f \cdot m \cdot P}{V}$$

Med värdena insatta får man

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot 100.28 \cdot 0.9999}{100.0} = 1002.7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$$

Den sammanlagda mätosäkerheten beräknas med ett av grunduttrycken för fortplantning av mätosäkerhet:

$$\frac{u_c(C_{Cd})}{C_{Cd}} = \sqrt{\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(f)}{f}\right)^2} = \sqrt{0.000058^2 + 0.0005^2 + 0.00066^2 + 0^2} = 0.00083$$

$$u_c(c_{Cd}) = c_{Cd} \cdot 0.00083 = 1002.7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \cdot 0.00083 = 0.83 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$$

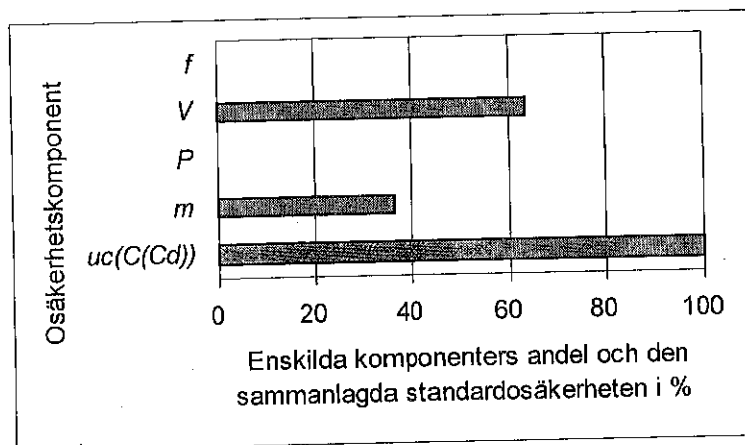
Beräkningen kan lätt göras på dator med ett kalkylark. Bilaga E ger en ingående förklaring till hur detta kan gå till. Nedan ges en kort beskrivning och slutresultatet från en sådan beräkning.

Instorheternas värden läggs in på andra raden från C2 till F2. Deras respektive standardosäkerheter hamnar i raden under (C3-E3). Kalkylarket kopierar värdena från C2-F2 till andra kolumnen (B5-B8). Det nominella resultatet för  $c_{Cd}$  ges i B10 (döljer grunduttrycket för mätstorheten). Cell C5 visar värdet för  $m$  i C2 plus dess standardosäkerhet från C3. Resultatet för  $c_{Cd}$  med värdena C5-C8 ges i C10. Motsvarande beräkningar återfinns i kolumnerna D, E och F. I rad 11 visas så skillnaderna mellan värdena C10 och B10; D10 och B10; E10 och B10 samt F10 och B10. Värdena från rad 11 kvadreras och summan visas i B12. Den sammanlagda standardosäkerheten visas i B14 och är helt enkelt kvadratroten för värdet i B12.

	A	B	C	D	E	F
1			<i>m</i>	<i>P</i>	<i>V</i>	<i>f</i>
2		Värde:	100.28	0.9999	100.00	1000
3		Standardosäkerhet:	0.05	0.000058	0.066	0
4						
5	<i>m</i>	100.28	100.33	100.28	100.28	100.28
6	<i>P</i>	0.9999	0.9999	0.999958	0.9999	0.9999
7	<i>V</i>	100.00	100.00	100.00	100.066	100.00
8	<i>f</i>	1000	1000	1000	1000	1000
9						
10	$c_{Cd}$	1002.700	1003.200	1002.758	1002.038	1002.700
11	$u(y, x_i)$		5.00E-01	5.82E-02	-6.61E-01	0.00E+00
12	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	6.91E-01	2.50E-01	3.38E-03	4.37E-01	0.00E+00
13						
14	$u_c(c_{Cd})$	0.83				

På slutet kan det vara intressant att jämföra de individuella osäkerhetsbidragens andel av den sammanlagda standardosäkerheten. Den informationen fås enklast från beräkningarna i kalkylarket genom att jämföra värdena (varianserna  $u(y, x_i)^2 = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ ) i C12-E12 med dess kvadratsumma ( $u(y)^2$ ) i B12 och uttrycka dem relativt, t.ex. i %.

Från stapeldiagrammet framgår att det är mätkolvens volym som utgör det största osäkerhetsbidraget och att osäkerheten från vägningen också har betydelse. Däremot har metallens renhet i stort sett ingen inverkan alls på den sammanlagda standardosäkerheten.



Den utvidgade mätosäkerheten  $U$  får man genom att multiplicera den sammanlagda standardosäkerheten med täckningsfaktorn 2.

$$U(C_{Cd}) = 2 \cdot 0.83 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} = 1.7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$$

### A.1.6 Sammanfattning och osäkerhetsbudget

En kalibreringslösning med en ungefärlig koncentration av  $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  beredd utgående från ett material med hög renhet och väl dokumenterad sammansättning.

Mätstorhet: 
$$c_{Cd} = \frac{f \cdot m \cdot P}{V} \quad [\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}]$$

Storhet	Beskrivning	Värde	Standardosäkerhet $u(x_i)$	Andel (%) av $u_c(c_{Cd})$
$m$	Massa invägd metall	100.28 mg	0.05 mg	36.2
$P$	Metallens renhet	0.9999	0.000058	0.5
$V$	Mätkolvens volym	100.00 ml	0.066 ml	63.3
$f$	Omräkningsfaktor	1000	0	0
		<b>Resultat</b>	$u_c(c_{Cd})$	
$c_{Cd}$	Kalibreringslösningens koncentration	$1002.7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	$0.83 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$	

Informationen i sammanfattningen kan förslagsvis bifogas metodbeskrivningen. När informationen är sammanställd på liknande sätt brukar detta ibland kallas för "osäkerhetsbudget".

#### Presentation av resultatet

Koncentration:  $1002.7 \pm 1.7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} *$

\*Den angivna osäkerheten är en utvidgad mätosäkerhet  $U$  beräknad med en täckningsfaktor  $k=2$ .

## Exempel A2 – Ställning av natriumhydroxidlösning

### A.2.1 Inledning

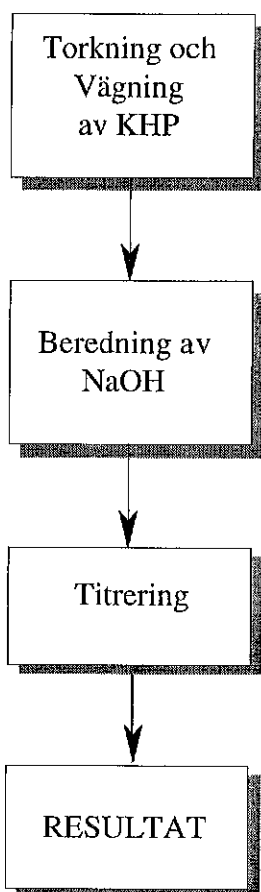
Exempel A2 behandlar ställningen (koncentrationsbestämningen) av natriumhydroxid (NaOH) genom att en kalibreringslösning av kaliumväftefatat ("KHP")\* titreras med en NaOH-lösning. Vi utgår ifrån att man vet att NaOH-koncentrationen är ungefär 0.1M. I försöket används ett automatiskt titrersystem utrustat med en kombinationselektrod och slutpunkten bestäms genom att följa pH-förändringen. Sammansättningen av KHP, d.v.s. antalet titrerbara protoner i förhållande till det totala antalet molekyler utgör grunden för att NaOH-koncentrationen kan vara spårbar till SI.

### A.2.2 Steg 1: Specifikation av mätstorheten

Målsättningen i det första steget är att skriva ner ett tydligt uttryck för vad som mäts. Specifikationen består av en beskrivning av alla steg (mätrutinen) samt det matematiska sambandet mellan vad som ska bestämmas (mätstorheten) och de instorheter som den beror på.

#### Mätrutin

I koncentrationsbestämningen ingår följande steg:



Först torkas KHP enligt leverantörens anvisningar. I dessa finns också information om kemikaliens renhet med tillhörande osäkerhet. Vägningen sker på en analysvåg med en upplösning på 0.1 mg. En titrandvolym på cirka 19 ml av en 0.1 mol · l<sup>-1</sup> lösning av NaOH innebär att man ska väga in KHP motsvarande:

$$m_{KHP} \approx 204.2 \cdot 0.1 \cdot 19 \cdot 10^{-3} = 0.39 \text{ g}$$

Till 1 liter 0.1 mol · l<sup>-1</sup> NaOH-lösning åtgår ≈4 g NaOH. Eftersom koncentration av NaOH-lösningen ska bestämmas mot kalibreringslösningen och inte genom direkt beräkning behöver man inte beakta osäkerheterna för molmassan eller den invägda mängden NaOH.

Den invägda mängden KHP löses i 50 ml rent vatten och titreras sedan med NaOH-lösning. Ett automatiskt titrersystem styr tillsatsen av NaOH och ritar upp titreringskurvan. Systemet bestämmer också slutpunkten baserat på titreringskurvans form.

Fig. 1. Steg i bestämningen av NaOH-lösningens koncentration

\* Beteckningen KHP används istället för KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> av praktiska skäl.

## Beräkning

Mätstorheten är koncentrationen av NaOH-lösningen och beror på massan KHP, dess renhet och molmassa, och på volymen NaOH-lösning vid titreringens slutpunkt.

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_T}$$

där

- $c_{\text{NaOH}}$  : NaOH-lösningens koncentration [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]
- 1000 : Omräkningsfaktor [ml] till [l]
- $m_{\text{KHP}}$  : Massa KHP [g]
- $P_{\text{KHP}}$  : Renhet för KHP [massbråk]
- $M_{\text{KHP}}$  : Molmassa KHP [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
- $V_T$  : Volym titrator (NaOH-lösning) [ml]

## A.2.3 Steg 2: Identifiering och utvärdering av osäkerhetskällor

Syftet i detta steg är att identifiera alla väsentliga osäkerhetskällor och förstå dess inverkan på mätstorheten och dess osäkerhet. Detta är ett av de svåraste stegen eftersom det alltid finns en risk att förbise viktiga källor men också att räkna med dem flera gånger. Genom att använda s.k. ishikawadiagram (Bilaga D) minimerar man risken för att detta ska hända. Man börjar med att lägga in mätstorheten samt de fyra instorheterna från uttrycket för mätstorheten (se figuren nedan).

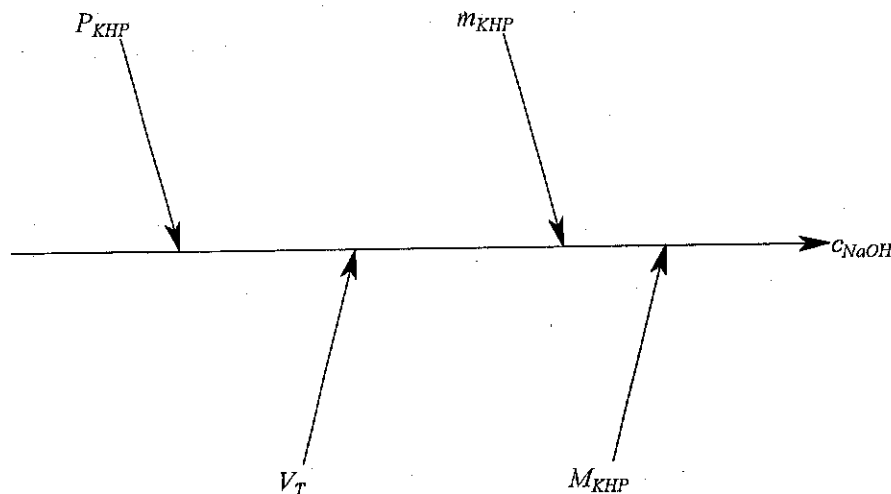


Fig. 2. Grunden till ett ishikawadiagram för Exempel A2

Därefter analyseras varje steg i metoden och eventuella ytterligare bidrag läggs till. Man arbetar sig utåt ("bygger på med kvistar på grenarna") tills dess att bidraget har en försumbar inverkan på resultatet.

$m_{\text{KHP}}$

Cirka 390 mg KHP ska vägas in för titreringen. En våg med upplösningen 0.1 mg används. Vägningrutinen är baserad på differensvägning. Det innebär att ishikawadiagrammet innehåller ett bidrag för bestämningen av taran,  $m_1$ , och taran + föremålet,  $m_2$ . Två viktiga källor till mätosäkerhet utgörs av slumpmässiga variationer i vägningprocessen (repetierbarhetsbidrag), samt ett bidrag som beror på vågens kalibreringsfunktion. Vågens

kalibreringsfunktion beskrivs med dess linearitet. Dessutom finns en del övriga systematiska effekter som i regel kan försummas om de två vägningarna som ingår i proceduren utförs på samma våg, i samma massområde och inom en kort tidsperiod. Fig. 3 visar ishikawadiagrammet efter tillägg av dessa osäkerhetskällor.

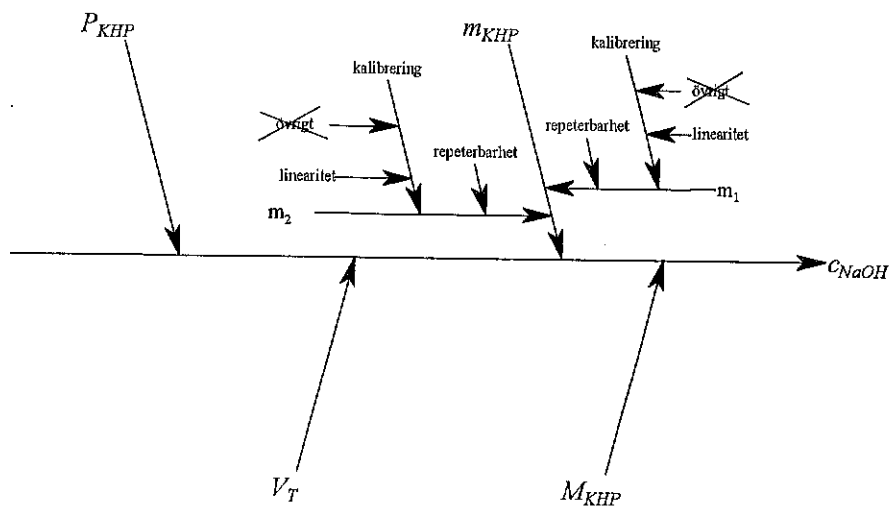


Fig. 3. Ishikawadiagram efter tillägg av osäkerhetskällor för vägningsrutinen.

#### $P_{KHP}$

Renheten för KHP anges i återförsäljarens information till mellan 99.95% och 100.05%.  $P_{KHP}$  är alltså  $1.0000 \pm 0.0005$ . Inga ytterligare bidrag tillkommer om kemikalien torkas på det sätt som anges i återförsäljarens information.

#### $M_{KHP}$

Kaliumväteftalat (KHP) har den empiriska formeln  $C_8H_5O_4K$ . Osäkerheten i molmassan för ämnet kan bestämmas genom att lägga samman osäkerheterna för atomvikterna för de ingående grundämnena (ej medtaget i ishikawadiagrammet). En tabell med atomvikter med uppskattningar av osäkerhet publiceras vartannat år av den internationella kemiunionen IUPAC.

#### $V_T$

I titreringen används en 20 ml:s kolvbyrett. Den avgivna volymen NaOH från byretten är föremål för samma tre osäkerhetskällor som fyllningen av mätkolven i Exempel A1. De tre osäkerhetskällorna utgörs av ett repeterbarhetsbidrag för avgiven volym, osäkerheten hos kalibreringen av den nominella volymen samt osäkerheten som uppkommer till följd av att temperaturen på laboratoriet avviker från den som användes då byretten kalibrerades. Dessutom tillkommer ett bidrag från slutpunktsbestämningen som i sig innehåller två osäkerhetskällor.

1. Repeterbarheten för slutpunktsbestämningen, som är oberoende av repeterbarheten för byrettens avgivna volym.
2. En möjlig skillnad mellan slutpunkten och ekvivalenspunkten (systematiskt fel), som beror på att lösningen absorberar koldioxid från luften under titreringen, samt osäkerhet i den matematiska utvärderingen av slutpunkten utifrån titrercurvan.

Efter tillägg av dessa osäkerhetskällor anses ishikawadiagrammet färdigt (Fig. 4).

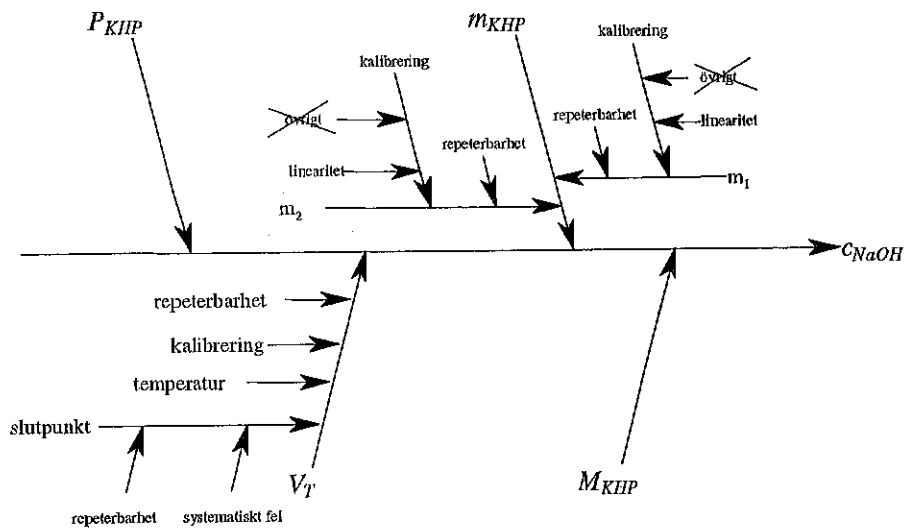


Fig. 4. Ishikawadiagrammet med alla osäkerhetsbidrag inlagda.

### A.2.4 Steg 3: Kvantifiering av osäkerhetskomponenter

Nu ska storleken på osäkerhetsbidragen från steg 2 bestämmas och omvandlas till standardosäkerheter. Mätrotinen innehåller inslag av upprepade mätningar (repeterbarhetsbidrag) som återkommer i varje experiment. I detta fall gäller det den avgivna volymen från kolvbretten, vägningen och slutpunktsbestämningen. Det är lämpligt att lägga samman dessa till ett bidrag som svarar mot hela mätrotinen och utnyttja information från metodvalideringen till att uppskatta storleken. Metodvalideringsarbetet visar att repeterbarheten för titreringarna är 0.05%. Detta värde kan användas som en relativ standardosäkerhet. Vi inför beteckningen  $R$  som alltså har värdet  $1 \pm 0.0005$ . Figur 5 visas hur grupperingen inverkar på ishikawadiagrammet.

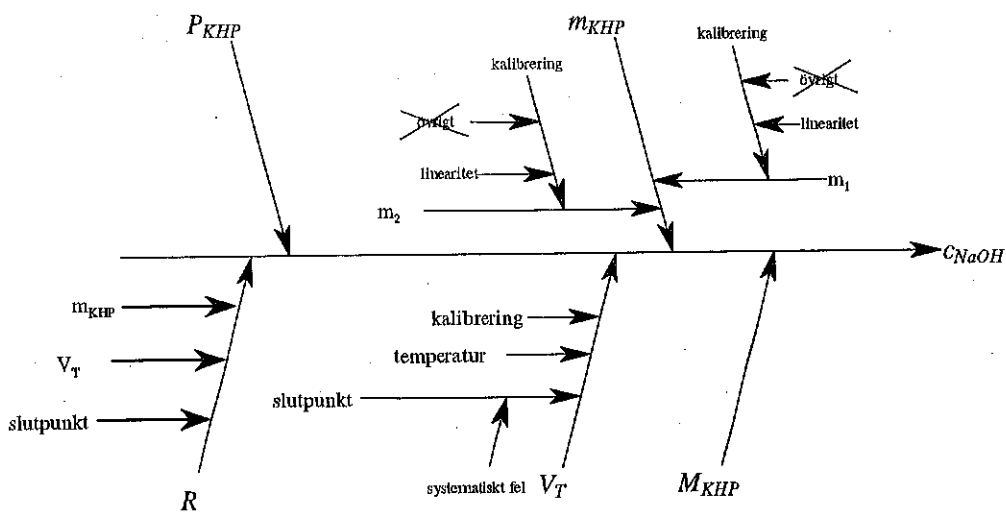


Fig. 5. Ishikawadiagrammet efter gruppering av repeterbarhetsbidrag ( $R$ ).

$m_{KHP}$ 

De relevanta vägningarna är:

behållare med KHP:	60.5450 g	(uppmätt)
behållare utan KHP:	60.1562 g	(uppmätt)
KHP	0.3888 g	(beräknad)

Till följd av grupperingen av repeterbarhetsbidragen ovan behöver vi bara ta hänsyn till osäkerheten i vågens kalibreringsfunktion (linearitet): Kalibreringscertifikatet anger  $\pm 0.15$  mg för lineariteten. Detta värde anger den maximala skillnaden mellan massan på vågskålen och vågens utslag. Tillverkaren rekommenderar att man utgår från en rektangulär fördelning då osäkerhetsbidraget omvandlas till en standardosäkerhet.

$$\frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087 \text{ mg}$$

Detta osäkerhetsbidrag ska räknas två gånger p.g.a differensvägningen ( $m_1$  och  $m_2$ ). Standardosäkerheten  $u(m_{KHP})$  för massan  $m_{KHP}$  erhålls från

$$u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \cdot (0.087)^2} = 0.12 \text{ mg}$$

ANM. Korrektion för luftens upptryck utförs inte eftersom vägningsresultatet anges i enlighet med en konvention för vägning i luft [18]. Övriga osäkerhetskällor kan försummas. Se även Bilaga G.

ANM. Det finns andra svårigheter med att väga en titrimetrisk kalibreringssubstans. En temperaturskillnad på endast  $1^\circ\text{C}$  mellan substansen och vågen ger upphov till en drift av samma storlek som repeterbarhetsbidraget. Kalibreringssubstansen har torkats fullständigt men eftersom vägningen sker i en miljö med 50% relativ fuktighet kan man inte utesluta att en viss mängd fukt kan tas upp.

 $P_{KHP}$ 

$P_{KHP}$  är  $1.0000 \pm 0.0005$ . Återförsäljaren ger inga detaljer kring osäkerhetsvärdet i sin katalog. Därför behandlas osäkerheten för renheten som taget från en rektangulär fördelning, d.v.s. standardosäkerheten  $u(P_{KHP})$  är  $0.0005/\sqrt{3} = 0.00029$ .

 $M_{KHP}$ 

Av den senaste IUPAC-tabellen framgår att atomvikterna för grundämnena i kaliumväteftalat ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$ ) och dess osäkerheter är:

Grundämne	Atomvikt	Angiven osäkerhet	Standardosäkerhet
C	12.0107	$\pm 0.0008$	0.00046
H	1.00794	$\pm 0.00007$	0.000040
O	15.9994	$\pm 0.0003$	0.00017
K	39.0983	$\pm 0.0001$	0.000058

De tabellerade osäkerhetsvärdena behandlas utgående ifrån en rektangulär fördelning och de motsvarande standardosäkerheterna fås genom att dividera med  $\sqrt{3}$ . De separata grundämnenas bidrag till molmassan och respektive osäkerhet är:

Komponent	Beräkning	Resultat	Standardosäkerhet
C <sub>8</sub>	8 · 12.0107	96.0856	0.0037
H <sub>5</sub>	5 · 1.00794	5.0397	0.00020
O <sub>4</sub>	4 · 15.9994	63.9976	0.00068
K	1 · 39.0983	39.0983	0.000058

Som framgår fås varje osäkerhetsvärde genom att multiplicera standardosäkerheten för grundämnet med antalet atomer som ingår. Detta leder till en molmassa för KHP på

$$M_{KHP} = 96.0856 + 5.0397 + 63.9976 + 39.0983 \\ = 204.2212 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Eftersom uttrycket är en summa av oberoende värden får man standardosäkerheten  $u(M_{KHP})$  genom att addera de olika bidragen som varianser och sedan dra roten ur summan.

$$u(M_{KHP}) = \sqrt{0.0037^2 + 0.00020^2 + 0.00068^2 + 0.000058^2} \\ \Rightarrow u(M_{KHP}) = 0.0038 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ANM. Eftersom bidraget från varje grundämne till KHP helt enkelt är summan av de enskilda atombidragen, skulle man kunna förvänta sig att den allmänna regeln för fortplantning av osäkerheter skulle gälla, d.v.s. för kol  $u(M_C) = \sqrt{8 \cdot 0.00037^2} = 0.001$ . Dock gäller detta enbart för oberoende bidrag, d.v.s., bidrag från separata bestämningar av värdet. I detta fall, fås det totala bidraget genom att multiplicera ett enskilt värde med åtta. Observera att bidragen från varje grundämne är oberoende och därför läggs samman på vanligt sätt.

$V_T$

1. *Repetierbarheten för avgiven volym:* Detta bidrag ingår i grupperingen av repeterbarhetsbidragen ( $R$ ).
2. *Kalibrering:* Begränsningarna i noggrannhet för den avgivna volymen indikeras av tillverkaren som en  $\pm$  siffra. För en 20 ml kolvbyrett är ett typiskt värde  $\pm 0.03$  ml. Under antagande om en triangulär fördelning svarar detta mot en standardosäkerhet på  $0.03/\sqrt{6} = 0.012$  ml.

ANM. I Referens [2] (F.2.3.3) finns en rekommendation att använda en triangulär fördelning om det finns anledning att anta att värden i centrum av en fördelning är mer sannolika än värden nära gränserna (se Exempel A1).

ANM. Till skillnad från en mätkolv är det i regel bara en del av den totala volymen som avges då en kolvbyrett används. Då variationen för den avgivna volymen behöver uppskattas måste man ta hänsyn till vilken del av byretten som används, d.v.s. göra avläsningar mellan skalstrecken. För en viss byrett kan man dela upp och studera olika volymsegment; t.ex. 0-10, 10-20, 5-15 etc. På samma sätt kan det vara nödvändigt att undersöka repeterbarheten för olika volymer, t.ex. 5, 10, 15 ml etc.

3. *Temperatur:* Osäkerheten till följd av bristande temperaturkontroll beräknas som i Exempel A1 med det undantaget att den möjliga temperaturvariationen sätts till  $\pm 3$  °C (95% konfidensnivå). Med volymutvidgningkoefficienten för vatten som är  $2.1 \cdot 10^{-4}$  °C<sup>-1</sup> får man

$$u(T) = \frac{19 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} \cdot 3}{1.96} = 0.0061 \text{ ml}$$

Standardosäkerheten till följd av temperaturvariationer är alltså 0.0061 ml.

ANM: Då man behandlar osäkerheter som beror på bristande kontroll av de omgivande förhållandena, t.ex. temperatur, måste man ta hänsyn till varje korrelation i effekterna på mellanliggande värden. I detta exempel, utgörs den dominerande effekten på lösningens temperatur är de lösta ämnenas olika värmeeffekt, d.v.s. de olika lösningarna har inte samma temperatur som omgivningen. Temperatureffekter på varje lösning med en viss koncentration är vid normalt tryck och temperatur (NTP) därför okorrelerade i detta exempel och behandlas följaktligen som oberoende osäkerhetsbidrag.

4. *Repetierbarheten för slutpunktsbestämningen*: Detta bidrag ingår i  $R$  (Fig. 5).
5. *Systematiskt fel i slutpunktsbestämningen*: Titringen utförs i argonatmosfär för att förhindra fel till följd av att lösningen absorberar  $\text{CO}_2$ . Detta angreppssätt följer riktlinjen att det är bättre att förhindra ett systematiskt fel än att försöka korrigera för dess effekt. Varken titreringskurvens form (en stark syra titreras med stark bas) eller något annat tyder på att slutpunkten inte skulle överensstämma med ekvivalenspunkten. Vi antar därför att ett systematiskt fel i slutpunktsbestämningen och dess osäkerhet kan försummas.

$V_T$  fastställs till 18.64 ml och genom att lägga samman de två återstående bidragen till osäkerheten  $u(V_T)$  för volymen  $V_T$  erhålls

$$u(V_T) = \sqrt{0.012^2 + 0.0061^2} = 0.013 \text{ ml}$$

#### A.2.5 Steg 4: Beräkning av den sammanlagda standardosäkerheten

För att enkelt hantera osäkerhetsbidragen från de grupperade repeterbarheterna modifieras uttrycket för  $c_{\text{NaOH}}$  med faktorn  $R$  enligt

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}} \cdot R}{M_{\text{KHP}} \cdot V_T} \quad [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$$

Värdena för parametrarna i uttrycket, dess standardosäkerheter samt relativa standardosäkerheter summeras i tabellen nedan.

	Beskrivning	Värde	Standard-osäkerhet $u(x_i)$	Relativ standard-osäkerhet $u(x_i)/x_i$
$R$	Faktor för repeterbarhet	1	0.0005	0.0005
$m_{\text{KHP}}$	Massa KHP	0.3888 g	0.00013 g	0.00033
$P_{\text{KHP}}$	Renhet hos KHP	1	0.00029	0.00029
$M_{\text{KHP}}$	Molmassa för KHP	204.2212 g · mol <sup>-1</sup>	0.0038 g · mol <sup>-1</sup>	0.000019
$V_T$	Volym NaOH för titring av KHP	18.64 ml	0.013 ml	0.0007
1000	Omräkning från ml till l	1000	-	-

Dessa värden resulterar i

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot 0.3888 \cdot 1 \cdot 1}{204.2212 \cdot 18.64} = 0.10214 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

För att beräkna den sammanlagda standardosäkerheten använder vi den enkla regeln för ett multiplikativt uttryck:

$$\frac{u_c(c_{NaOH})}{c_{NaOH}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_T)}{V_T}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2}$$

$$= \sqrt{0.00034^2 + 0.00029^2 + 0.000019^2 + 0.0007^2 + 0.0005^2} = 0.000972$$

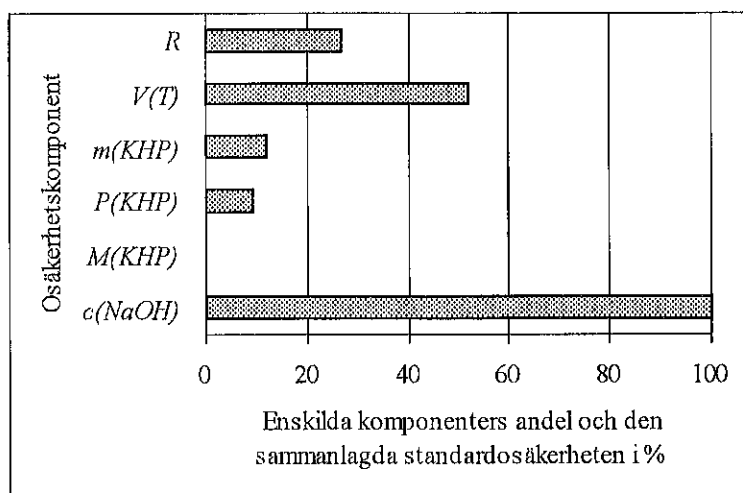
$$\Rightarrow u_c(c_{NaOH}) = c_{NaOH} \cdot 0.000972 = 0.102136 \cdot 0.000972 = 0.000099 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Beräkningen kan lätt göras på dator med ett kalkylark. Appendix E ger en ingående förklaring till hur detta kan gå till. Nedan visas enbart slutresultatet från en sådan beräkning (omräkningsfaktorn 1000 är ej medtagen här eftersom den saknar betydelse).

	A	B	C	D	E	F	G
1			<b>R</b>	<b><math>m_{KHP}</math></b>	<b><math>P_{KHP}</math></b>	<b><math>M_{KHP}</math></b>	<b><math>V_T</math></b>
2		<b>Värde:</b>	1.0000	0.3888	1.00000	204.2212	18.64
3		<b>Standardosäkerhet:</b>	0.0005	0.00013	0.00029	0.0038	0.013
4							
5	<b>R</b>	1.0000	1.0005	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
6	<b><math>m_{KHP}</math></b>	0.3888	0.3888	0.38893	0.3888	0.3888	0.3888
7	<b><math>P_{KHP}</math></b>	1.0000	1	1	1.00029	1	1
8	<b><math>M_{KHP}</math></b>	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2250	204.2212
9	<b><math>V_T</math></b>	18.64	18.64	18.64	18.64	18.64	18.653
10							
11	<b><math>c_{NaOH}</math></b>	0.102136	0.102187	0.102170	0.102166	0.102134	0.102065
12	<b><math>u(y, x_i)</math></b>		0.000051	3.42E-05	2.96E-05	-1.90E-06	-7.12E-05
13	<b><math>u(y)^2, u(y, x_i)^2</math></b>	9.72E-09	2.6E-09	1.2E-09	8.8E-10	3.6E-12	5.1E-09
14	<b><math>u_c(c_{NaOH})</math></b>	9.9E-05					

Instorheternas värden läggs in på andra raden från C2 till G2. Deras respektive standardosäkerheter hamnar i raden under (C3-G3). Kalkylarket kopierar värdena från C2-G2 till andra kolumnen (B5-B9). Det nominella resultatet för  $c_{NaOH}$  ges i B11. Cell C5 visar värdet för  $m_{KHP}$  i C2 plus dess standardosäkerhet från C3. Resultatet för  $c_{NaOH}$  med värdena C5-C9 ges i C11. Motsvarande beräkningar återfinns i kolumnerna D till G. I rad 12 visas så differenserna C11-B11; D11-B11 o.s.v. Värdena från rad 12 kvadreras och summan visas i B13. Den sammanlagda standardosäkerheten visas i B14 och är helt enkelt kvadratroten för värdet i B13.

På slutet kan det vara intressant att jämföra de individuella osäkerhetsbidragens andel av den sammanlagda standardosäkerheten. Den informationen fås enklast från beräkningarna i kalkylarket genom att jämföra värdena (varianserna  $u(y, x_i)^2 = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ ) i C13-G13 med dess kvadratsumma ( $u(y)^2$ ) i B13 och uttrycka dem relativt, t.ex. i %.



Från stapeldiagrammet framgår att det är volymen  $V_T$  som utgör det största osäkerhetsbidraget. Osäkerheterna för vägningsrutinen och renheten för KHP är av samma storleksordning medan osäkerheten i molmassan kan försummas. Däremot har metallens renhet i stort sett ingen inverkan alls på den sammanlagda mätosäkerheten.

#### A.2.6 Steg 4: Förnyad utvärdering av det största osäkerhetsbidraget

Volymen NaOH ( $V_T$ ) utgör det största osäkerhetsbidraget och påverkas själv av fyra influensstorheter, där kalibreringen av kolvbyretten (0.012 ml) och temperatureffekten (0.061 ml) är kända. Separata studier har visat att repeterbarheten i slutpunktsbestämningen och repeterbarheten för den avgivna volymen båda utgör mindre bidrag (0.004 ml). Kalibreringen är alltså det största bidraget och bör därför undersökas mer ingående.

Standardosäkerheten för kalibreringsbidraget hos  $V_T$  beräknades utifrån tillverkarens information och värdet 0.03 ml under antagande om en triangulär fördelning. Inverkan av valet av statistisk fördelning framgår av följande tabell.

Fördelning	Faktor	$u(V(T; cal))$	$u(V_T)$	$u_c(c_{NaOH})$
rektangulär	$\sqrt{3}$	0.017 ml	0.019 ml	0.00011 mol·l <sup>-1</sup>
triangulär	$\sqrt{6}$	0.012 ml	0.015 ml	0.00009 mol·l <sup>-1</sup>
normalfördelning <sup>1)</sup>	$\sqrt{9}$	0.010 ml	0.013 ml	0.000085 mol·l <sup>-1</sup>

- 1) ISO Guide 4.3.9., ANM. 1: "För en normalfördelning med väntevärde  $\mu$  och standardavvikelse  $\sigma$ , täcker intervallet  $\mu \pm 3\sigma$  cirka 99.73% av fördelningen. Om alltså de övre och undre gränserna,  $a_+$  och  $a_-$ , definierar 99.73% gränser istället för 100%, kan  $X_i$  antas vara approximativt normalfördelad, hellre än att specifik kunskap om  $X_i$  mellan gränserna saknas som i 4.37, och  $u^2(x_i) = a^2/9$ . Som jämförelse är variansen hos en symmetrisk rektangulär fördelning med halvvärdesbredd  $a$  lika med  $a^2/3$  [ekvation (7)] och variansen hos en symmetrisk triangulär fördelning med halvvärdesbredd  $a$  lika med  $a^2/6$  [ekvation (9b)]. Storleken för varianserna av de tre fördelningarna är förvånansvärt lika om man tänker på skillnaderna i antaganden på vilka de är baserade.

Valet av statistisk fördelningsfunktion för denna influensstorhet har alltså liten inverkan på den sammanlagda standardosäkerheten  $u_c(c_{NaOH})$  och det är giltigt att anta att den är triangulär.

Den utvidgade mätosäkerheten  $U$  erhålls genom att multiplicera den sammanlagda standardosäkerheten med täckningsfaktorn 2.

$$U(c_{\text{NaOH}}) = 0.000099 \cdot 2 \cong 0.00020 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Koncentrationen av NaOH-lösningen är  $0.10214 \pm 0.00020 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

### A.2.7 Sammanfattning och osäkerhetsbudget

Koncentrationen av en natriumhydroxidlösning bestämdes genom titrering med en kalibreringslösning med kaliumväteftalat.

Mätstorhet

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}} \cdot V_T} \cdot R \quad [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$$

	Beskrivning	Värde	Standard- osäkerhet $u(x_i)$	Andel (%) av $u_c(c_{\text{NaOH}})$
$R$	Faktor för repeterbarhet	1	0.0005	27
$m_{\text{KHP}}$	Massa KHP	0.3888 g	0.00013 g	12
$P_{\text{KHP}}$	Renhet hos KHP	1	0.00029	9
$M_{\text{KHP}}$	Molmassa för KHP	204.2212 g · mol <sup>-1</sup>	0.0038 g · mol <sup>-1</sup>	0.0
$V_T$	Volym NaOH för titrering av KHP	18.64 ml	0.015 ml	52
1000	Omräkning från ml till l	1000	-	-
		<b>Resultat</b>	$u_c(c_{\text{NaOH}})$	
$c_{\text{NaOH}}$	NaOH-lösningens koncentration	0.102136 mol <sup>-1</sup>	0.000099 mol <sup>-1</sup>	

Informationen i sammanfattningen kan förslagsvis bifogas metodbeskrivningen. När informationen är sammanställd på liknande sätt brukar detta ibland kallas för "osäkerhetsbudget"

Presentation av resultatet

$$\text{Koncentration NaOH: } 0.10214 \pm 0.00020 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}*$$

\*Den angivna osäkerheten är en utvidgad mätosäkerhet  $U$  beräknad med en täckningsfaktor  $k=2$ .

## Exempel A3 - Syra/bas-titrering

### A.3.1 Inledning

Detta exempel diskuterar ett omfattande experiment för bestämning av koncentrationen av en saltsyralösning (HCl) samt tar upp ett antal speciella aspekter av titrimetri. HCl-lösningen titreras med en nyberedd lösning av NaOH, som är ställd mot kaliumväteftalat ("KHP")\*. Från beredningen vet man att HCl-lösningens koncentration är omkring  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Ett automatisk titreringsystem bestämmer slutpunkten för titreringen från titrerkurvas form. Utvärderingen resulterar i en mätosäkerhet uttryckt i SI-enheter.

### A.3.2 Steg 1: Specifikation av mätstorheten

Målsättningen i det första steget är att skriva ner ett tydligt uttryck för vad som mäts. Specifikationen består av en beskrivning av alla steg (mätrutinen) samt det matematiska sambandet mellan vad som ska bestämmas (mätstorheten) och de instorheter som den beror på.

#### Mätrutin

De olika stegen som ingår i bestämningen av HCl-koncentrationen visas i Figur 1 och sammanfattas nedan.

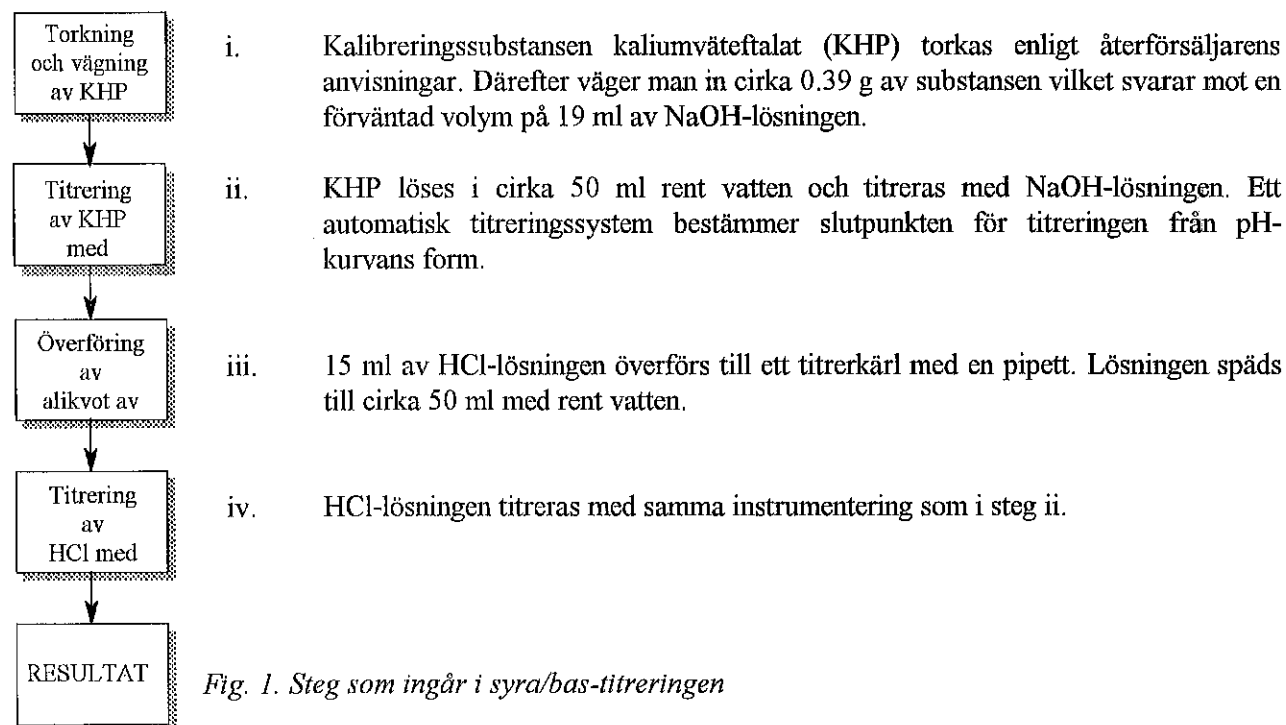


Fig. 1. Steg som ingår i syra/bas-titreringen

#### Beräkningar

Mätstorheten utgörs av HCl-lösningens koncentration  $c_{\text{HCl}}$ . Den beror av massan KHP, dess renhet och molmassa, samt volymerna av NaOH-lösning i de båda titreringarna och den överförda volymen saltsyra enligt:

\* Beteckningen KHP och inte  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  används av praktiska skäl.

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}}$$

där

- $c_{HCl}$  : HCl-lösningens koncentration [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ]  
 1000 : omräkningsfaktor [ml] till [l]  
 $m_{KHP}$  : massa KHP [g]  
 $P_{KHP}$  : renhet av KHP [massbråk]  
 $V_{T2}$  : volym NaOH-lösningen för titrering av HCl [ml]  
 $V_{T1}$  : volym NaOH-lösningen för titrering av KHP [ml]  
 $M_{KHP}$  : molmassa för KHP [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]  
 $V_{HCl}$  : volym HCl som titreras med NaOH [ml]

### A.3.3 Steg 2: Identifiering och utvärdering av osäkerhetskällor

De olika osäkerhetskällorna och deras inverkan på mätstorheten visas tydligast i ishikawadiagram:

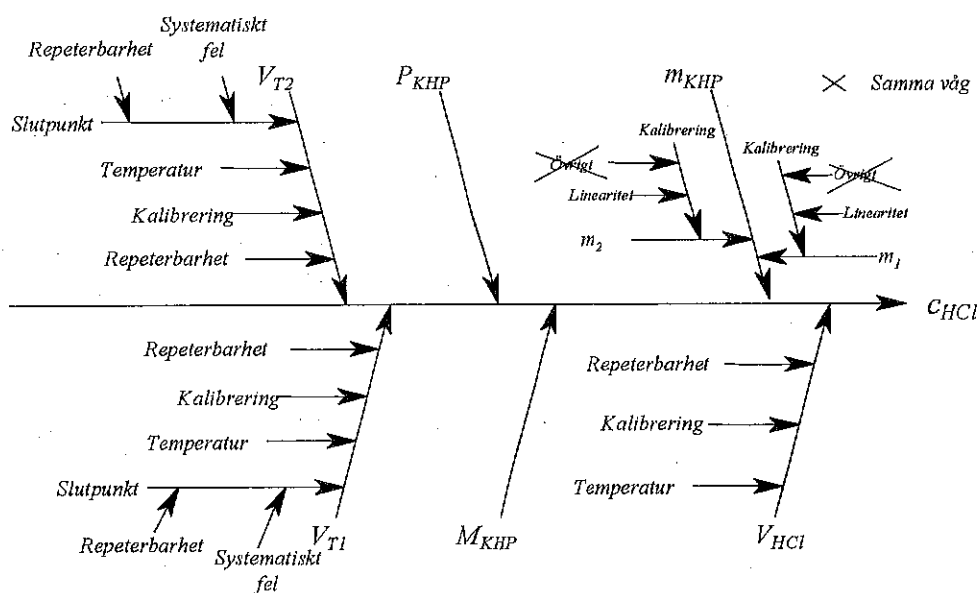


Fig. 2. Ishikawadiagram med alla kända osäkerhetsbidrag inlagda

Diagrammet kommer att förenklas ytterligare i den andra delen av exemplet. Genom utvecklings- och valideringsarbetet finns information om precisionsmått för hela bestämningen. Därför kan utvärderingen av vissa osäkerhetsbidrag förenklas genom gruppering. (se även Exempel A2). Exempel A2 innehöll en omfattande diskussion angående inverkan av  $m_{KHP}$ ,  $P_{KHP}$  och  $M_{KHP}$ . Saltsyralösningen överförs till ett titrerkärl med en vollpipett. Detta bidrag ( $V_{HCl}$ ) och de två andra nytillkomna bidragen,  $V_{T2}$ ,  $V_{T1}$ , är föremål för samma tre osäkerhetskällor som diskuterats tidigare:

1. repeterbarheten för den angivna volymen
2. osäkerheten hos kalibreringen av denna volymen
3. osäkerheten som uppkommer till följd av att temperaturen på laboratoriet (lösningen) avviker från den som användes då pipetten kalibrerades.

### A.3.4 Steg 3: Kvantifiering av osäkerhetskomponenter

Målsättningen med det fortsatta arbetet är att bestämma storleken på osäkerhetsbidragen från steg 2. Storleken av de flesta osäkerhetsbidragen utvärderades i Exempel A2 varför endast en kort sammanfattning av dem ges nedan.

*Titrerings repeterbarhet (R)*: Valideringsunderlag visar en relativ standardavvikelse på 0.1%. Detta värde kan användas direkt som en relativ standardosäkerhet  $u(R)/R$ .

$m_{KHP}$

1. *Kalibrering/linearitet*: Tillverkarens anger ett linearitetsbidrag på  $\pm 0.15$  mg och rekommenderar att man utgår från en rektangulär fördelning då osäkerhetsbidraget för linearitet omvandlas till en standardosäkerhet. Värdet  $\pm 0.15$  mg anger den maximala skillnaden mellan massan på vågskålen och vågens utslag.

$$\frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.087 \text{ mg}$$

Detta osäkerhetsbidrag ska räknas två gånger p.g.a differensvägningen ( $m_1$ ,  $m_2$ ) och eftersom inga antaganden om formen på icke-lineariteten görs behandlas inverkan som en systematisk effekt på varje vägning. De två komponenterna läggs samman till en standardosäkerhet  $u(m_{KHP})$  för massan  $m_{KHP}$  enligt

$$u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \cdot (0.087)^2} = 0.12 \text{ mg}$$

ANM. Korrektion för luftens upptryck utförs inte eftersom vägningsresultatet anges i enlighet med en konvention för vägning i luft [18]. Övriga osäkerhetskällor kan försummas. Se även Bilaga G.

$P_{KHP}$

Renheten hos KHP anges till  $100 \pm 0.05\%$  d.v.s.  $1.0000 \pm 0.0005$ . Den angivna osäkerheten antas vara rektangulärt fördelad, vilket medför en standardosäkerhet  $u(P_{KHP})$  motsvarande  $0.0005/\sqrt{3} = 0.00029$ .

$V_{T2}$

1. *Kalibrering*: Tillverkarens värde ( $\pm 0.03$  ml) behandlas utifrån en triangulär fördelning, vilket ger  $0.03/\sqrt{6} = 0.012 \text{ ml}$ .
2. *Temperatur*: Möjliga temperaturavvikelser ligger inom  $\pm 4$  °C och behandlas utifrån en rektangulär fördelning:  $(15 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} \cdot 4)/\sqrt{3} = 0.007 \text{ ml}$ .
3. *Systematiska fel vid slutpunktsbestämningen*: Fel p.g.a. en skillnad mellan slutpunkt och ekvivalenspunkt kan förhindras genom titrering i inert atmosfär (t.ex. argon).

$V_{T2}$  bestäms till 14.89 ml och kombination (sammanläggning) av de två osäkerhetsbidragen ger ett värde på standardosäkerheten  $u(V_{T2})$  för  $V_{T2}$ :

$$u(V_{T2}) = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2} = 0.014 \text{ ml}$$

$V_{T1}$ 

Alla bidrag utom temperaturbidraget är samma som för  $V_{T2}$

1. *Kalibrering*:  $0.03/\sqrt{6} = 0.012\text{ml}$
2. *Temperatur*: NaOH-lösningens volym för titrering av 0.3888 g KHP är ungefär 19 ml. Därför blir dess osäkerhet  $(19 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} \cdot 4)/\sqrt{3} = 0.009\text{ml}$ .
3. *Systematiska fel*: Försumbara

$V_{T1}$  har uppskattats till 18.64 ml med standardosäkerhet  $u(V_{T1})$  enligt

$$u(V_{T1}) = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2} = 0.015\text{ ml}$$

 $M_{KHP}$ 

Exempel A2 visade hur osäkerheten i molmassan för KHP (empirisk formel  $C_8H_5O_4K$ ) kunde uppskattas utifrån sammansättningen och osäkerheten för de ingående elementens atomvikter.

$$u(M_{KHP}) = 0.0038\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

 $V_{HCl}$ 

1. *Kalibrering*: Tillverkaren anger att för en 15 ml pipett är osäkerheten  $\pm 0.02$  ml. Intervallet behandlas utifrån antagande om en triangulär fördelning vilket ger  $0.02/\sqrt{6} = 0.008\text{ml}$ .
  2. *Temperatur*: Avvikelser i temperaturen på laboratoriet ligger i intervallet  $\pm 4^\circ\text{C}$ . Antagandet om att temperaturen är rektangulärt fördelad ger en standardosäkerhet på  $(15 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} \cdot 4)/\sqrt{3} = 0.007\text{ml}$ .
- Kombination av dessa två bidrag till standardosäkerheten  $u(V_{HCl})$  ger

$$u(V_{HCl}) = \sqrt{0.008^2 + 0.007^2} = 0.011\text{ ml}$$

### A.3.5 Steg 4: Beräkning av sammanlagd standardosäkerhet

För att enkelt hantera osäkerhetsbidraget från de grupperade repeterbarheterna modifieras uttrycket för  $c_{NaOH}$  med faktorn  $R$ . Den sökta koncentrationen  $c_{HCl}$  ges av:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2} \cdot R}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}}$$

och med insatta värden fås:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot 0.3888 \cdot 1 \cdot 14.89}{18.64 \cdot 204.2212 \cdot 15.00} \cdot 1 = 0.10139\text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Alla mellanliggande resultat och deras standardosäkerheter är sammanfattade i tabellen på nästa sida.

Beteckning	Beskrivning	Värde	Standardosäkerhet $u(x_i)$	Rel. standardosäkerhet $u(x_i)/x_i$
$R$	Faktor för repeterbarhet	1	0.001	0.001
$m_{KHP}$	Massa KHP	0.3888 g	0.00012 g	0.00031
$P_{KHP}$	Renhet för KHP	1	0.00029	0.00029
$V_{T2}$	Volym NaOH vid titrering av HCl	14.89 ml	0.014 ml	0.00094
$V_{T1}$	Volym NaOH vid titrering av KHP	18.64 ml	0.015 ml	0.00080
$M_{KHP}$	Molmassa för KHP	204.2212 g·mol <sup>-1</sup>	0.0038 g·mol <sup>-1</sup>	0.000019
$V_{HCl}$	Volym HCl titrerad med NaOH	15.00 ml	0.011 ml	0.00073

Den sammanlagda standardosäkerheten för  $c_{HCl}$  beräknas enligt:

$$\begin{aligned} \frac{u_c(c_{HCl})}{c_{HCl}} &= \sqrt{\left(\frac{u(m_{KHP})}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{KHP})}{P_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T2})}{V_{T2}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{T1})}{V_{T1}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{KHP})}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{HCl})}{V_{HCl}}\right)^2 + u(R)^2} \\ &= \sqrt{0.00031^2 + 0.00029^2 + 0.00094^2 + 0.00080^2 + 0.000019^2 + 0.00073^2 + 0.001^2} \\ &= 0.00183 \end{aligned}$$

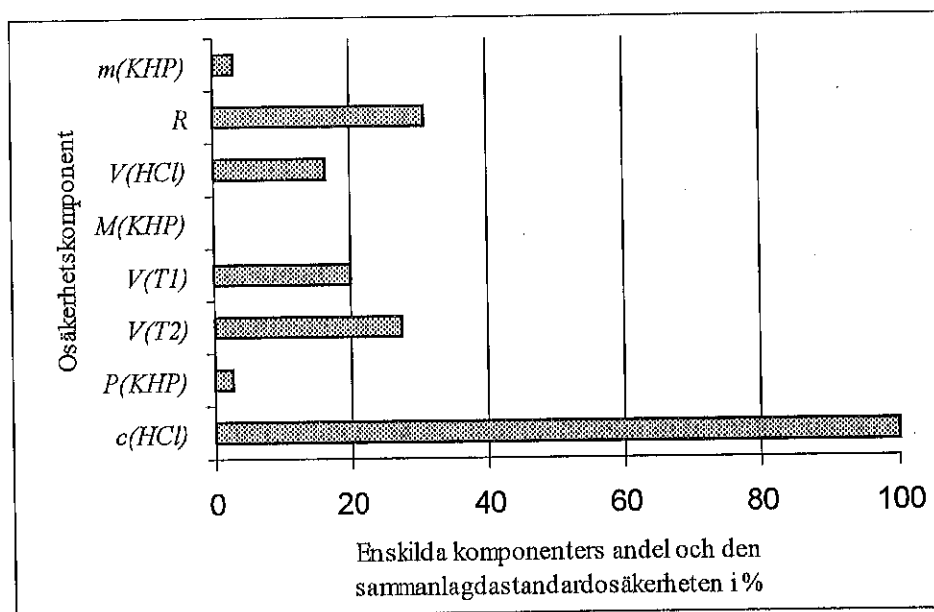
$$\Rightarrow u_c(c_{HCl}) = c_{HCl} \cdot 0.00183 = 0.10139 \cdot 0.00183 = 0.00018 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Beräkningen kan göras på dator med ett kalkylark enligt Bilaga E och Exempel A1-A2. Instorheternas värden läggs in på andra raden från C2 till I2 och deras respektive standardosäkerheter i raden under (C3-I3). Kalkylarket kopierar värdena från C2-I2 till andra kolumnen (B5-B11). Det nominella resultatet för  $c_{HCl}$  ges i B13. Cell C5 visar värdet för  $R$  i C2 plus dess standardosäkerhet från C3. Resultatet för  $c_{HCl}$  med värdena C5-C11 ges i C13. Motsvarande beräkningar återfinns i kolumnerna D till I. I rad 14 visas så differenserna C11-B11; D11-B11 o.s.v. Värdena från rad 14 kvadreras och summan visas i B15. Den sammanlagda standardosäkerheten visas i B16 och är helt enkelt kvadratroten för värdet i B15. Det ifyllda kalkylarket visas på nästa sida. Om den sammanlagda standardosäkerheten (som ett variansbidrag taget från cell B16) sätts till 100 %, kan enskilda komponenters bidrag (C16-I16) räknas om i % av detta värde. Resultatet visas i ett stapeldiagram (se nedan).

Den utvidgade osäkerheten  $U(c_{HCl})$  beräknas genom multiplikation av den sammanlagda osäkerheten med faktor 2 till  $U(c_{HCl}) = 0.000183 \cdot 2 = 0.00037 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

HCl-lösningens koncentration är därför  $0.10139 \pm 0.00037 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1			$R$	$m_{KHP}$	$P_{KHP}$	$V_{T2}$	$V_{T1}$	$M_{KHP}$	$V_{HCl}$
2		Värde:	1.0000	0.3888	1.00000	14.89	18.64	204.2212	15.00
3		Osäkerhet:	0.001	0.00012	0.00029	0.014	0.015	0.0038	0.011
4									
5	$R$	1.0000	1.0010	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
6	$m_{KHP}$	0.3888	0.3888	0.38892	0.3888	0.3888	0.3888	0.3888	0.3888
7	$P_{KHP}$	1.0000	1.0000	1.0000	1.00029	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
8	$V_{T2}$	14.89	14.89	14.89	14.89	14.904	14.89	14.89	14.89
9	$V_{T1}$	18.64	18.64	18.64	18.64	18.64	18.655	18.64	18.64
10	$M_{KHP}$	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2212	204.2250	204.2212
11	$V_{HCl}$	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.011
12									
13	$c_{HCl}$	0.101387	0.101489	0.101418	0.101417	0.101482	0.101306	0.101385	0.101313
14	$u(y, x_i)$		1.0E-04	3.1E-05	2.9E-05	9.5E-05	-8.2E-05	-1.9E-06	-7.4E-05
15	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	3.34E-08	1.0E-08	9.8E-10	8.6E-10	9.1E-09	6.6E-09	3.6E-12	5.5E-09
16	$u_c(c_{HCl})$	1.83E-04							



### A.3.6 Speciella aspekter av titrering

Tre speciella aspekter av titrering kommer att behandlas i denna del av exemplet. Det kan vara ganska intressant att se vilken inverkan eventuella ändringar i mätrutinen kan ha för det slutliga resultatet och dess sammanlagda standardosäkerhet.

#### *Inverkan av genomsnittlig rumstemperatur på 25 °C*

Analytiska kemister tar sällan hänsyn till volymens temperaturberoende. Frågan är om man kanske borde göra så som beskrivs i detta avsnitt eller om man ska öka osäkerhet för varje volym i motsvarande grad istället. Volumetriska mätinstrument har kalibrerats vid 20 °C men få normala laboratorieutrymmen är termostaterade

till denna temperatur. Temperaturer omkring 25 °C eller högre är inte ovanliga på laboratoriet under sommartid om luftkonditionering saknas. Därför bör den slutliga resultatet beräknas för den aktuella volymen och inte för kalibreringsvolymen vid 20 °C. Formeln för bestämning av den aktuella volymen ser ut på följande sätt:

$$V' = V[1 - \alpha(T - 20)]$$

där

- $V'$  : aktuell volym vid medeltemperaturen  $T$   
 $V$  : kalibreringsvolym vid 20 °C  
 $\alpha$  : utvidningskoefficient av en vattenlösning [°C<sup>-1</sup>]  
 $T$  : medeltemperaturen i laboratoriet [°C]

Ekvationen för mätstorheten måste skrivas om:

$$\begin{aligned}
 c_{HCl} &= \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \cdot \frac{V'_{T2}}{V'_{T1} \cdot V'_{HCl}} \\
 &= \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \cdot \frac{V_{T2} [1 - \alpha(T - 20)]}{V_{T1} [1 - \alpha(T - 20)] \cdot V_{HCl} [1 - \alpha(T - 20)]}
 \end{aligned}$$

Uttrycket kan förenklas under antagandet att medeltemperaturen  $T$  och utvidningskoefficienten  $\alpha$  är samma för alla tre volymer:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP}}{M_{KHP}} \cdot \frac{V_{T2}}{V_{T1} \cdot V_{HCl} \cdot [1 - \alpha(T - 20)]}$$

Detta ger något avvikande resultat för HCl-lösningens koncentration vid 20 °C:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot 0.3888 \cdot 1.0 \cdot 14.89}{204.2212 \cdot 18.64 \cdot 15 \cdot [1 - 2.1 \cdot 10^{-4} (25 - 20)]} = 0.10149 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Värdet ligger fortfarande inom det intervall som begränsas av den sammanlagda standardosäkerheten, vars värde förblir detsamma, därför att temperaturavvikelsen är oförändrad ( $\pm 4$  °C) kring temperaturen 25 °C.

### Visuell slutpunktsbestämning

Systematiska fel tillkommer om slutpunktsbestämningen utförs med hjälp av en färgindikator, t.ex. fenolftalein, istället för med det automatiska titreringsystemet. Omslaget från färglös till rödviolett sker vid ett pH-värde mellan 8.2 och 9.8, vilket leder till ett fel på grund av överskottsvolym. Olika undersökningar har visat att överskottsvolymer ligger kring 0.05 ml med en standardosäkerhet för den visuella slutpunktsbestämningen på ungefär 0.03 ml.

Det systematiska fel som uppkommer från överskottsvolymer måste tas med i beräkningarna av slutresultatet. Den aktuella volymen för den visuella slutpunktsbestämningen ges då av  $V_{T1,Ind} = V_{T1} + V_{Excess}$  där

- $V_{T1,Ind}$  : volym för visuell slutpunktsbestämning  
 $V_{T1}$  : volym vid ekvivalenspunkten  
 $V_{Excess}$  : överskottsvolym som behövs för att uppnå färgomslag

Den ovan angivna formeln för volymkorrigering medför följande ändringar i ekvationen för mätstorheten:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot (V_{T2,Ind} - V_{Excess})}{M_{KHP} \cdot (V_{T1,Ind} - V_{Excess}) \cdot V_{HCl}}$$

Standardosäkerheterna  $u(V_{T2})$  och  $u(V_{T1})$  måste räknas om med standardosäkerheten för visuell slutpunktsbestämning som en av osäkerhetskomponenterna i formeln för repeterbarhet vid slutpunktsbestämning.

$$u(V_{T1}) = u(V_{T1,Ind} - V_{Excess}) = \sqrt{0.012^2 + 0.009^2 + 0.03^2} = 0.034 \text{ ml}$$

$$u(V_{T2}) = u(V_{T2,Ind} - V_{Excess}) = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2 + 0.03^2} = 0.033 \text{ ml}$$

Den sammanlagda standardosäkerheten blir  $u_c(c_{HCl}) = 0.00032 \text{ mol} \cdot l^{-1}$  vilket är betydligt större än förut.

Upprepade bestämningar

Hela försöket genomförs tre gånger. Upprepade bestämningar gör det möjligt att beräkna experimentets totala repeterbarhet direkt från slutresultatets standardavvikelse. Därför kan alla mindre bidrag från variationer mellan bestämningar läggas ihop till en enda komponent som representerar repeterbarheten så som visas i ishikawadiagrammet nedan.

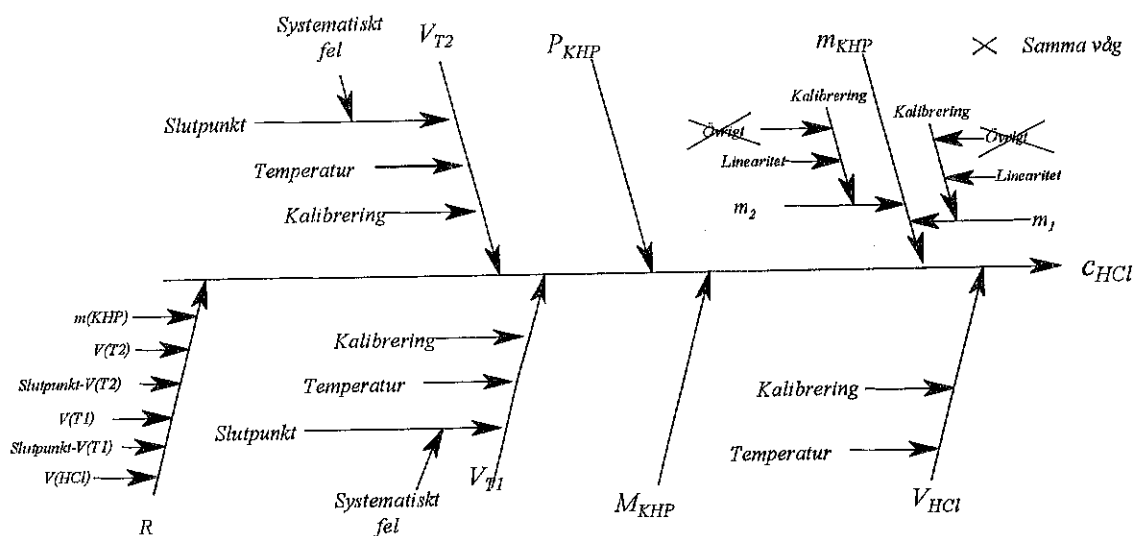


Fig. 3. Ishikawadiagram med repeterbarhetsbidrag grupperade

Osäkerhetskomponenterna kvantifieras på följande sätt:

$m_{KHP}$

$$\text{Linearitet: } 0.15/\sqrt{3} = 0.087 \text{ mg} \Rightarrow u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \cdot 0.087^2} = 0.12 \text{ mg}$$

$P_{KHP}$

$$\text{Renhet: } 0.0005/\sqrt{3} = 0.00029$$

$V_{T2}$

$$\text{Kalibrering: } 0.03/\sqrt{6} = 0.012 \text{ ml}$$

$$\text{Temperatur: } (15 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} \cdot 4)/\sqrt{3} = 0.007 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow u(V_{T2}) = \sqrt{0.012^2 + 0.007^2} = 0.014 \text{ ml}$$

Repeterbarhet

Undersökningar under lång tid visar att den genomsnittliga relativa standardavvikelsen för experimentet är 0.1% (0.001 som relativ standardavvikelse). Man bör inte använda den standardavvikelsen som fås från de tre upprepade bestämningar därför att värdet i sig har en osäkerhet på 52%. Istället tas standardosäkerheten fram genom division av den relativa standardavvikelsen (0.001) med  $\sqrt{3}$  (tre oberoende mätningar).

$$u(R) = 0.001/\sqrt{3} = 0.00058 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

$V_{HCl}$

$$\text{Kalibrering: } 0.02/\sqrt{6} = 0.008 \text{ ml}$$

$$\text{Temperatur: } (15 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} \cdot 4)/\sqrt{3} = 0.007 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow u(V_{HCl}) = \sqrt{0.008^2 + 0.007^2} = 0.01 \text{ ml}$$

$M_{KHP}$

$$u(M_{KHP}) = 0.0038 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

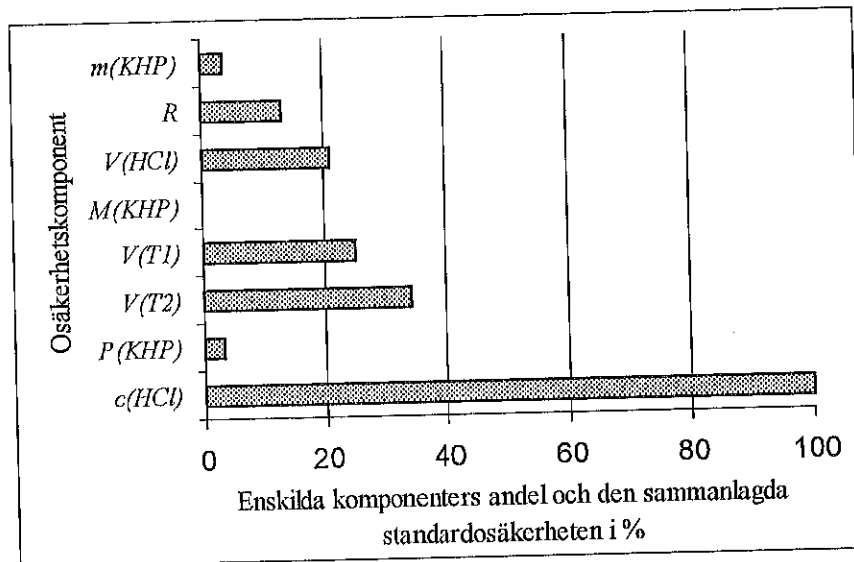
$V_{T1}$

$$\text{Kalibrering: } 0.03/\sqrt{6} = 0.02 \text{ ml}$$

$$\text{Temperatur: } (19 \cdot 2.1 \cdot 10^{-4} \cdot 4)/\sqrt{3} = 0.009 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow u(V_{T1}) = \sqrt{0.02^2 + 0.009^2} = 0.022 \text{ ml}$$

Den sammanlagda standardosäkerheten blir  $0.00016 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  vilket är en liten minskning jämfört med den ursprungliga uppskattningen. Stapeldiagrammet nedan visar de olika bidragens inverkan på den sammanlagda standardosäkerheten om tre upprepade mätningar ligger till grund för bestämningen.



### A.3.8 Sammanfattning och osäkerhetsbudget

Koncentration av en saltsyralösning (HCl) bestämdes i två steg. Först ställs natriumhydroxid (NaOH) mot en kalibreringslösning av kaliumväteftalat (KHP), därefter titreras saltsyran med NaOH.

Mätstorhet: 
$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2} \cdot R}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}}$$

	Beskrivning	Värde	Standard- osäkerhet $u(x_i)$	Andel (%) av $u_c(c_{HCl})$
$R$	Faktor för repeterbarhet	1	0.001	31
$m_{KHP}$	Massa KHP (g)	0.3888	0.00012	3
$P_{KHP}$	Renhet för KHP	1.0	0.00029	3
$V_{T2}$	Volym NaOH vid titrering av HCl (ml)	14.89	0.014	27
$V_{T1}$	Volym NaOH vid titrering av KHP (ml)	18.64	0.015	20
$M_{KHP}$	Molmassa för KHP ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	204.2212	0.0038	0
$V_{HCl}$	Volym HCl som titrerades med NaOH (ml)	15	0.011	17
<b>Resultat</b>			$u_c(c_{HCl})$	
$c_{HCl}$	HCl-lösningens koncentration ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )	0.10139	$1.83 \cdot 10^{-4}$	

Sammanfattningen kan förslagsvis bifogas metodbeskrivningen. När informationen är sammanställd på liknande sätt som ovan brukar detta ibland kallas "osäkerhetsbudget".

#### Presentation av resultatet

Koncentration:  $0.10139 \pm 0.00037 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} *$

\*Den angivna osäkerheten är en utvidgad mätosäkerhet  $U$  beräknad med en täckningsfaktor  $k=2$ .

## Exempel A4 - Bestämning av pesticidrester i bröd

### A.4.1 Inledning

Exemplet visar hur information från internt metodvalideringsarbete kan användas i osäkerhetsuppskattningen. Metoden som ska utvärderas gäller bestämning av en typ av fosforpesticidrester i bröd. Resultatets spårbarhet baseras på valideringsprocessen och resultat från utbytesförsök i de aktuella experimenten. Man antar att osäkerheten till följd av en skillnad i mätsignal (respons) mellan de substanser som används i utbytesförsöken och analyten är liten jämfört med den sammanlagda mätosäkerheten.

### A.4.2 Steg 1: Specifikation av mätstorheten

För mer komplexa metoder är det lämpligt att ge en detaljerad schematisk beskrivning av alla steg i mätrutinen tillsammans med ett matematisk samband.

#### Mätrutin

Följande steg ingår i mätrutinen.

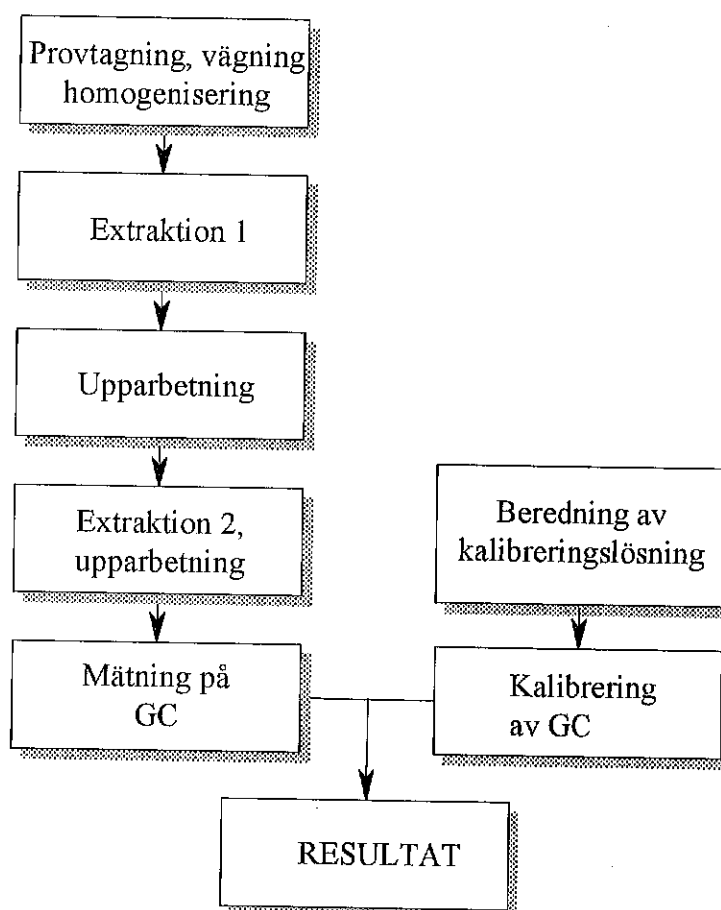


Fig. 1. Schematisk beskrivning av steg som ingår i pesticidanalysen.

De olika momenten utgörs av:

1. Homogenisering: Hela provet (en brödlimpa) delas upp i små (cirka 2 cm<sup>3</sup>) bitar. Femton bitar väljs ut slumpmässigt och delprovet homogeniseras (om kraftig inhomogenitet misstänkts bör provtagningen ske proportionellt före blandning).
2. Vägning av delprov för analys ger  $m_{prov}$ .
3. Extraktion 1: Kvantitativ extraktion av analyten med ett organiskt lösningsmedel. Efter dekantering torkas extraktet på en natriumsulfatkolonn och koncentreras med hjälp av en särskild utrustning.
4. Vätske-vätskeextraktion med en blandning av acetonitril och hexan. Acetonitrilfasen tvättas med hexan. Hexanfasen torkas på en natriumsulfatkolonn.
5. Uppkoncentrering genom indunstning till nära torrhet av det tvättade extraktet.
6. Spädning till specificerad volym  $V_{op}$  (cirka 2 ml) i ett graderat 10 ml:s provrör.
7. Injektion av 5 µl extrakt och mätning på GC ger mätsignalen  $I_{op}$ .
8. Beredning av en kalibreringslösning med ungefärlig koncentrationen  $c_{ref}$  på 5 µg · ml<sup>-1</sup>.
9. Kalibrering av GC-instrumenteringen genom injektion av 5 µl kalibreringslösning som ger referenssignalen  $I_{ref}$ .

### Beräkningar

Den sökta koncentrationen  $c_{op}$  i provextraktet ges av

$$c_{op} = c_{ref} \cdot \frac{I_{op}}{I_{ref}}$$

medan halten pesticid i brödprovet  $P_{op}$  ges av

$$P_{op} = \frac{c_{op} \cdot V_{op}}{Utb. \cdot m_{prov}}$$

Efter omskrivning får man

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{Utb. \cdot m_{prov} \cdot I_{ref}}$$

där

- $P_{op}$  : Pesticidhalten i brödprovet [ $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} = \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ]
- $I_{op}$  : Intensiteten från extraktet
- $c_{ref}$  : Kalibreringslösningens koncentration [ $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ]
- $V_{op}$  : Extraktets slutliga volym [ml]
- $I_{ref}$  : Intensiteten från kalibreringslösningen
- $Utb.$  : Utbytet
- $m_{prov}$  : Massa hos delprovet [g]

Metodens tillämpbarhet

Mätrutinen kan tillämpas vid bestämning av ett litet antal kemiskt likartade pesticider i olika brödsorter i haltområdet 0.01 till 2 mg· kg<sup>-1</sup>.

A.4.3 Steg 2: Identifiering och utvärdering av osäkerhetskällor

Identifieringen av alla viktiga osäkerhetskällor för en så här komplex analytisk rutin underlättas genom ett ishikawadiagram. Man börjar med att lägga in mätstorheten samt de instorheter som ingår i uttrycket (Fig. 2). Därefter analyseras varje steg i metoden och eventuella ytterligare bidrag läggs till vid den instorhet som påverkas. Man arbetar sig utåt tills dess att den aktuella storheten har en försumbar inverkan på resultatet.

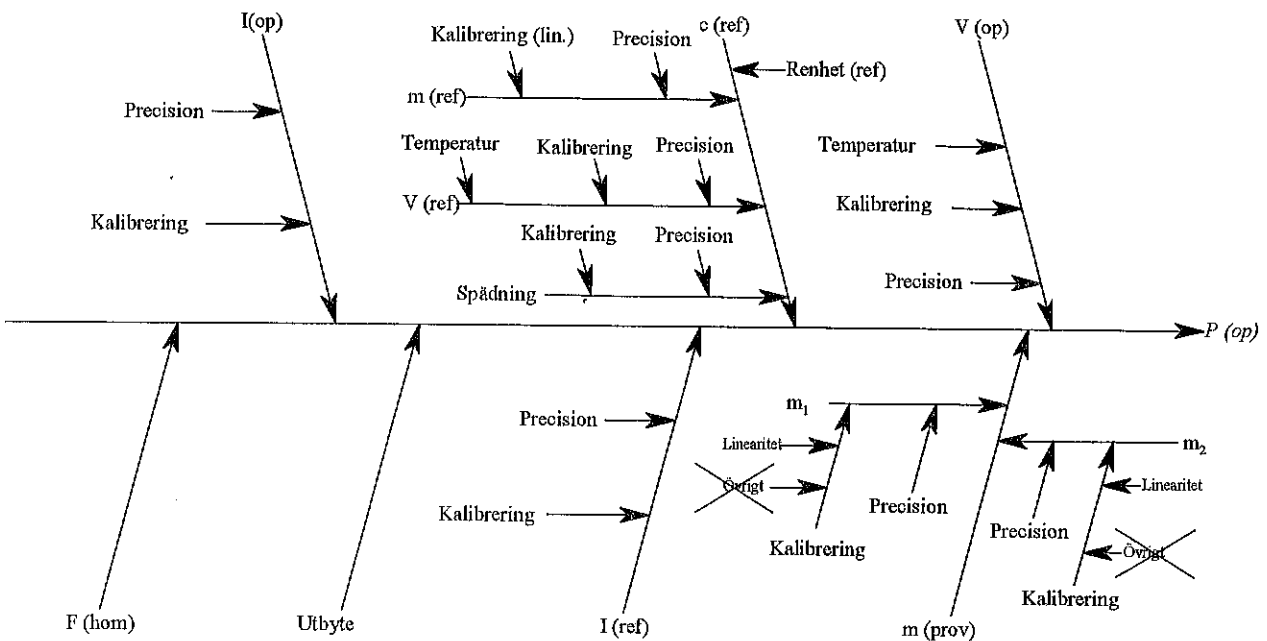


Fig. 2. Ishikawadiagram där provets inhomogenitet inkluderats som en osäkerhetskompnent.

Provets inhomogenitet  $F_{hom}$  ingår inte i grunduttrycket för mätstorheten, men förefaller ha en betydande inverkan i bestämningen och får representeras som en egen gren i diagrammet. Uttrycket för mätstorheten modifieras därför till

$$P_{op} = F_{hom} \cdot \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{Utb. \cdot m_{prov} \cdot I_{ref}}$$

där  $F_{hom}$  är en korrektionsfaktor som antas vara 1 (ett) i de inledande beräkningarna. Detta gör att det tydligt framgår att osäkerheten i korrektionsfaktorn måste inkluderas i uppskattningen av den totala mätosäkerheten.

ANM. Korrektionsfaktorer: Angreppssättet är vanligt och mycket användbart för att peka på dolda antaganden. I princip ingår sådana korrektionsfaktorer i varje mätning och antas normalt vara lika med ett. Osäkerheten i  $c_{op}$  kan t.ex. uttryckas som en standardosäkerhet för  $c_{op}$ , eller som standardosäkerheten som representerar osäkerheten i en korrektionsfaktor. I det senare fallet är värdet identiskt med osäkerheten för  $c_{op}$  uttryckt som en relativ standardavvikelse.

### A.4.4 Steg 3: Kvantifiering av osäkerhetskomponenter

I kvantifieringen av de olika osäkerhetskomponenterna används information från tre väsentliga steg i det interna utvecklings- och valideringsarbetet (se avsnitt 7.7).

1. Bästa möjliga uppskattning av total variation (precision) mellan försöken för den fullständiga analysen.
2. Bästa möjliga uppskattning av totalt systematiskt fel och dess osäkerhet genom utbytesförsök (*Utb.*).
3. Kvantifiering av varje osäkerhet som hör samman med effekter som inte kan beaktas helt då den fullständiga analysen studeras.

För att kunna ta hänsyn till de tre stegen ovan behöver vi göra en del ommöbleringar i ishikawadiagrammet (Fig. 3).

Anm: I normalfallet analyseras ett mindre antal prov tillsammans med kalibreringsprov, en tillsats för att kontrollera utbytet samt slumpmässiga dubbelprov för att kontrollera repeterbarheten. Om dessa prover visar på att metodens prestanda avviker betydande från valideringsinformationen vidtar kemisten korrigerande åtgärder. En sådan här grundläggande kvalitetskontroll uppfyller de viktigaste kraven för att använda valideringsinformation i osäkerhetsuppskattningen.

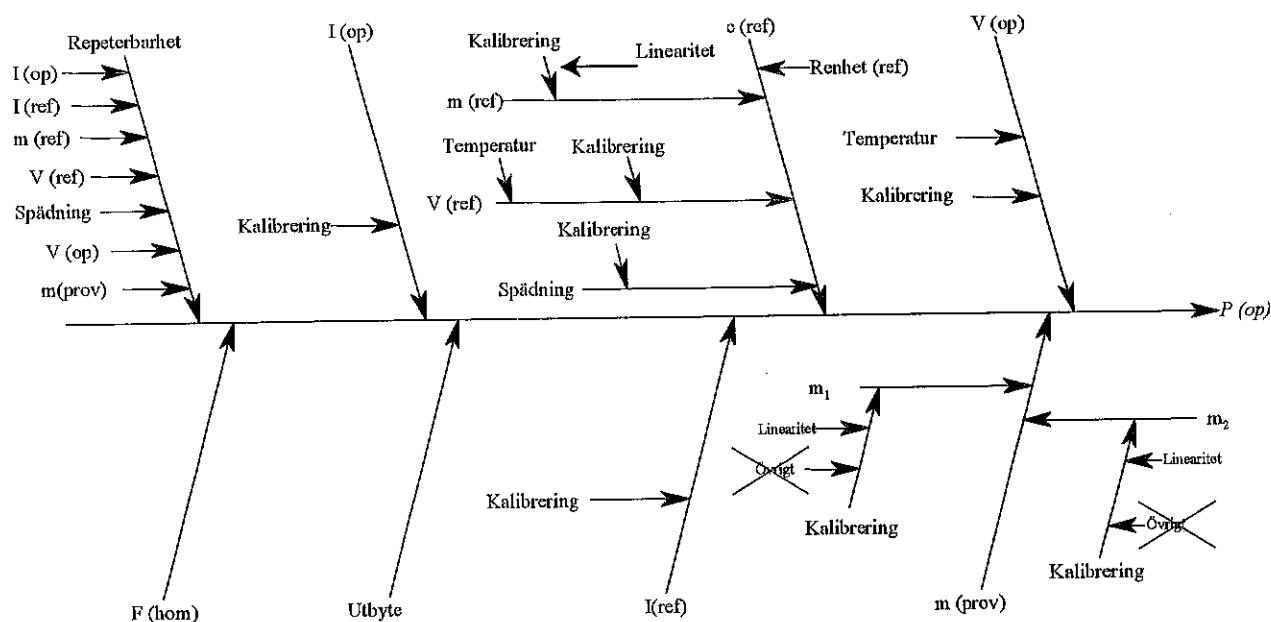


Fig. 3. Ishikawadiagrammet efter omgruppering av influensstorheter som täcks av valideringsinformationen.

Det går att ta hänsyn till repeterbarheten som en multiplikativ faktor ( $F_R$ ) i uttrycket för mätstorheten enligt

$$P_{op} = F_{hom} \cdot \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{Utb. \cdot m_{prov} \cdot I_{ref}} \cdot F_R$$

#### 1. Undersökning av metodens precision

Precisionen undersöktes genom att fullständiga analyser (dubbelprov) utfördes på brödprover med några vanliga pesticider. Resultaten finns samlade i tabellen nedan.

Pesticidrest	D1 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	D2 [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Medelvärde [mg·kg <sup>-1</sup> ]	Differens D1-D2	Differens/ medelvärde
Chlorpyrifos Metyl	0.08	0.09	0.085	-0.01	-0.118
Chlorpyrifos Metyl	0.01	0.02	0.015	-0.01	-0.667
Chlorpyrifos Metyl	0.03	0.02	0.025	0.01	0.400
Chlorpyrifos Metyl	0.04	0.06	0.05	-0.02	-0.400
Chlorpyrifos Metyl	0.01	0.01	0.10	0.00	0.000
Malathion	1.30	1.30	1.30	0.00	0.000
Malathion	1.30	0.90	1.10	0.40	0.364
Malathion	0.57	0.53	0.55	0.04	0.073
Malathion	0.16	0.26	0.21	-0.10	-0.476
Malathion	0.65	0.58	0.62	0.07	0.114
Pirimiphos Metyl	0.04	0.04	0.04	0.00	0.000
Pirimiphos Metyl	0.02	0.02	0.02	0.00	0.000
Pirimiphos Metyl	0.02	0.01	0.015	0.01	0.667
Pirimiphos Metyl	0.07	0.08	0.75	-0.10	-0.133
Pirimiphos Metyl	0.06	0.03	0.045	0.03	0.667
				Standardavvikelse s:	0.382

De normaliserade skillnaderna (differenser dividerade med medelvärden) utgör ett mått på den totala spridningen mellan försöken. En uppskattning av motsvarande relativa standardosäkerhet för en enstaka bestämning fås genom att standardavvikelsen för de parvisa skillnaderna divideras med  $\sqrt{2}$ . Detta ger en standardosäkerhet på  $0.382/\sqrt{2} = 0.27$ . Värdet ett mått på spridningen mellan kompletta försök, inklusive variation i utbyte men utan hänsyn taget till inhomogenitet.

ANM: Det kan förefalla lite konstigt att den totala precisionen uppskattas med enbart dubbelprov. Målsättningen i det här fallet är dock inte att göra en mycket bra uppskattning av metodens precision för en speciell pesticid i en sorts bröd, utan att istället undersöka metoden m.a.p. ett representativt urval av pesticider i olika brödsorter. Detta görs mest effektivt genom dubbelprov (det ger ungefär en frihetsgrad för varje brödsort vid uppskattningen av precisionsbidraget). En undersökning av den totala precisionen måste omfatta de matriser och analyser som metoden avser täcka in. Uppskattningen av mätosäkerhet är i många fall beroende av att tidigare valideringsstudier är relevanta.

## 2. Undersökning av systematiska fel

Förekomst av systematiska fel undersöktes genom utbytesförsök i samband med valideringsarbetet. Tabellen nedan innehåller resultat från en långvarig studie på olika prover med tillsatser av olika pesticider till vardera en portion av ett homogeniserat prov.

Som framgår av tabellen var det genomsnittliga utbyte 90% med en standardavvikelse ( $s$ ) på 28% för 42 försök på bröd. Standardosäkerheten beräknas utifrån medelvärdets standardavvikelse  $u(\overline{Utb.}) = 0.28/\sqrt{42} = 0.0432$ .

För att avgöra om utbytet är signifikant skiljt från 1 används ett  $t$ -test baserat på följande uttryck:

$$t = \frac{|1 - \overline{Utb.}|}{u(\overline{Utb.})} = \frac{(1 - 0.9)}{0.043} = 2.315$$

Provtyp	Typ av rest	Konc. [mg·kg <sup>-1</sup> ]	n*	Medelvärde # [%]	s # [%]
Spillolja	PCB	10.0	8	84	9
Smör	OC	0.65	33	109	12
Djurfoderblandning I	OC	0.325	100	90	9
Animaliska och vegetabiliska fetter I	OC	0.33	34	102	24
Kål 1987	OC	0.32	32	104	18
<b>Bröd</b>	<b>OP</b>	<b>0.13</b>	<b>42</b>	<b>90</b>	<b>28</b>
Skorpor	OP	0.13	30	84	27
kött- och benfoder	OC	0.325	8	95	12
Fodermajs	OC	0.325	9	92	9
Foderraps I	OC	0.325	11	89	13
Fodervete I	OC	0.325	25	88	9
Fodersoya I	OC	0.325	13	85	19
Foderkorn I	OC	0.325	9	84	22

(\*) antal försök

(#) medelvärde och standardavvikelse  $s$  för provet ges som procentuellt utbyte.

Värdet på  $t$  jämförs med det kritiska värdet (dubbelsidigt)  $t_{krit}$ , för  $n-1$  frihetsgrader på 95% konfidensnivå ( $n$  är antal försök vid uppskattningen av  $\overline{Utb}$ ). Om  $t \geq t_{krit}$  så är  $\overline{Utb}$  signifikant skilt från 1.

$$t = 2.31 \geq t_{krit,41} \cong 2.021$$

I det här exemplet tillämpas en korrektionsfaktor  $1/\overline{Utb}$ , så utbytet ingår i beräkningen av resultatet.

### 3. Andra osäkerhetskällor

Ishikawadiagrammet (Fig. 4) visar vilka osäkerhetskällor som täckts in av det interna valideringsarbetet (index 1 och 2) samt vilka andra källor som måste undersökas i utvärderingen av mätosäkerheten (index 3).

Alla vågar och viktiga volumetriska verktyg kontrolleras regelbundet. Diverse olika pipetter och mätkolvar används i metoden och undersökningen av metodens systematiska fel täckte in dessa. Effekten av den omgivande temperaturen undersöktes i precisionsstudien som varade mer än sex månader.

Tre osäkerhetskomponenter återstår:

1. Kalibreringssubstansens renhet: Renheten anges av tillverkaren till  $99.53 \pm 0.06\%$ . Standardosäkerheten beräknas utifrån antagande om rektangulär fördelning till  $0.006/\sqrt{3} = 0.00035$ . Detta osäkerhetsbidrag är så litet, jämfört t.ex. med precisionen att det utan vidare kan försummas.
2. Icke-linearitet för mätsignalen (representerad av kalibreringsbidraget för  $I_{ref}$  och  $I_{op}$ ) undersöktes för mätsignaler från de olika pesticiderna inom det givna haltområdet vid det interna valideringsarbetet utan att man kunnat påvisa något sådant. Vid försök på flera haltnivåer (tabellerna ovan) kommer eventuell icke-linearitet dessutom att märkas i den observerade precisionen.
3. Homogeniteten för delprovet av brödet: Ingen information om hur organiska spårkomponenter fördelar sig i bröd har hittats i den vetenskapliga litteraturen. Det kommer knappast som en överraskning eftersom de

flesta livsmedelskemister försöker åstadkomma ett homogent prov hellre än att utvärdera inhomogenitet separat. Det är heller inte särskilt praktiskt att direkt bestämma homogeniteten så detta osäkerhetsbidrag måste uppskattas utifrån provtagningsmetoden (se nedan).

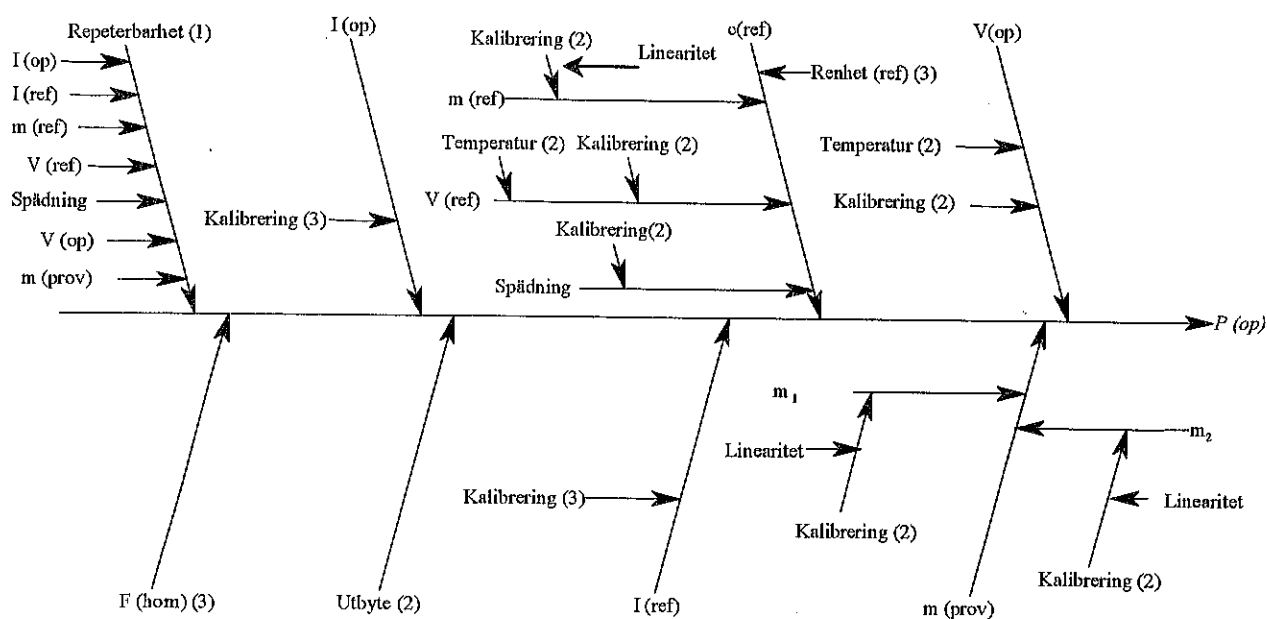


Fig. 4. Ishikawadiagrammet med indikeringar som visar när olika osäkerhetskällor beaktats: (1) täcks av resultat från studie av metodens precision; (2) täcks av resultat från studie av metodens systematiska fel; (3) andra källor till osäkerhet som ska undersökas i den fortsatta utvärderingen.

Homogeniteten behandlas genom att ställa upp några olika modeller för hur möjliga pesticidrester kan fördela. Statistik utgående ifrån binomialfördelningen används i beräkningen av standardosäkerhet för totala pesticidmängden i det analyserade provet (se avsnitt A.4.6 nedan). Resultatet från de olika modellerna och respektive beräknad relativa standardosäkerhet för pesticidinnehållet i det slutgiltiga provet blir:

- Pesticidresten fördelad enbart på brödets ovansida: 0.58.
- Pesticidresten fördelad jämnt över alla ytor: 0.20.
- Pesticidresten jämnt fördelad i hela provet. Halten nära ytan är lägre till följd av avdunstning eller nedbrytning: 0.05-0.10 (beroende på "ytskiktets" tjocklek).

Modell (a) täcks genom proportionell provtagning eller fullständig homogenisering. Detta är en situation som skulle uppstå i händelse av att brödets ena yta t.ex. dekoreras med hela korn. Modell (b) betecknas som det sannolikt sämsta tänkbara fallet. Modell (c) betecknas som den mest sannolika men kan inte så lätt särskiljas från (b). Därför väljs värdet 0.20.

ANM. I slutet av detta exempel ges fler detaljer kring modellering av inhomogenitet.

#### A.4.5 Steg 4: Beräkning av sammanlagd standardosäkerhet

Resultatet från det interna valideringsarbetet resulterar alltså i att samtliga osäkerhetskomponenter kan placeras i någon av de tre grupperna (Fig. 4). Värderna och osäkerheter sammanfattas i tabellen nedan.

Beskrivning	Värde	Standardosäkerhet $u(x_i)$	Relativ standardosäkerhet $u(x_i)/x_i$	Anmärkning
Repetierbarhet	1.0	0.27	0.27	Dubbelprov på olika provtyper
Systematiskt fel	0.9	0.043	0.048	Utbytesförsök
Andra källor (Homogenitet)	1.0	0.2	0.2	Uppskattningar baserade på modeller för fördelningen av pesticidrester i provet

Endast en relativ sammanlagd standardosäkerhet kan beräknas eftersom osäkerhetsbidraget från hela koncentrationsområdet utvärderas.

$$\frac{u_c(P_{op})}{P_{op}} = \sqrt{0.27^2 + 0.048^2 + 0.2^2} = 0.34$$

$$\Rightarrow u_c(P_{op}) = 0.34 \cdot P_{op}$$

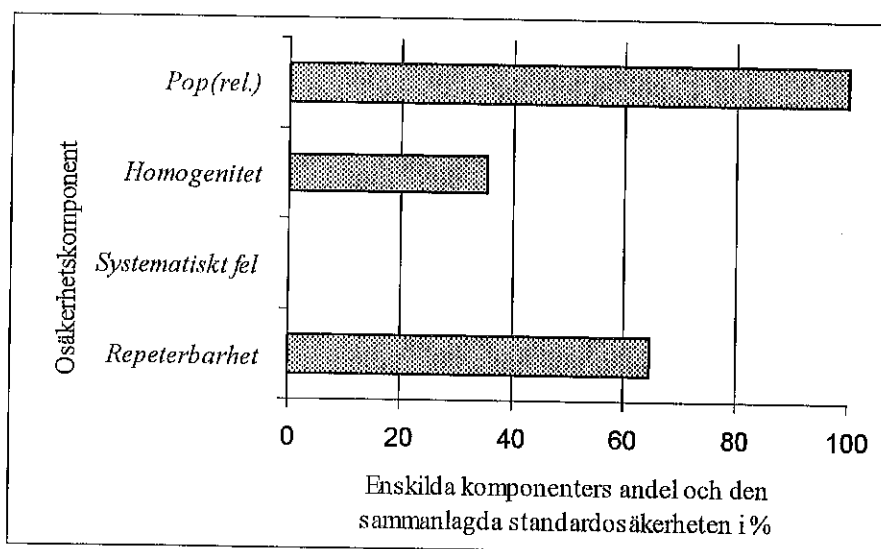
Beräkningen kan göras på dator med ett kalkylark enligt Bilaga E. Notera att beräkningen ger ett absolutvärde för den sammanlagda standardosäkerheten på 0.377 för ett nominellt korrigerat resultat på 1.111. Det svarar mot en relativ standardosäkerhet på  $0.377/1.111 = 0.34$ . Instorheternas värden läggs in på andra raden från C2 till E2. Deras respektive standardosäkerheter hamnar i raden under (C3-E3). Kalkylarket kopierar värdena från C2-E2 till andra kolumnen (B5-B7). Cell C5 visar värdet för *repetierbarheten* i C2 plus dess standardosäkerhet från C3. Resultatet för  $P_{op}$  beräknas med följande formel dold under cell B9:

$$P_{op} = \frac{\text{repetierbarhet} \cdot \text{homogenitet}}{\text{systematiskt fel}}$$

Man utgår i detta fall från ett nominellt korrigerat resultat på 1.111. Resultatet för  $P_{op}$  med värdena C5-C7 ges i C9. Motsvarande beräkningar återfinns i kolumnerna D och E. I rad 10 visas så skillnaderna mellan värdena C9 och B9; D9 och B9 o.s.v. Värdena från rad 10 kvadreras och summan visas i B11. Den sammanlagda standardosäkerheten visas i B13 och är helt enkelt kvadratroten för värdet i B11. Informationen från rad 11 kan utnyttjas för att i ett stapeldiagram visa enskilda komponenters bidrag av den sammanlagda mätosäkerheten (se nedan).

Repetierbarheten är alltså det största bidraget till mätosäkerheten. Fler försök krävs för att uppskatta vilka osäkerhetskomponenter som bidrar mest till spridningen, en förutsättning för vidare förbättring av metodens prestanda. Däremot skulle det vara möjligt att minska osäkerheten genom att homogenisera hela brödstycket före provtagning.

	A	B	C	D	E
1			Repeterbarhet	Systematiskt fel	Homogenitet
2		Värde:	1.0	0.9	1.0
3		Standardosäkerhet:	0.27	0.043	0.2
4					
5	Repeterbarhet	1.0	1.27	1.0	1.0
6	Systematiskt fel	0.9	0.9	0.943	0.9
7	Homogenitet	1.0	1.0	1.0	1.2
8					
9	$P_{op}$	1.111	1.411	1.060	1.333
10	$u(y, x_i)$		0.300	-0.051	0.222
11	$u(y)^2,$ $u(y, x_i)^2$	0.142	0.090	0.003	0.049
12					
13	$u_c(P_{op})$	0.377	(0.377/1.111 = 0.34 som rel. standardosäkerhet)		



### Presentation av resultatet

Den utvidgade osäkerhet  $U(P_{op})$  beräknas genom att multiplicera den sammanlagda standardosäkerheten med täckningsfaktorn  $k = 2$ .

$$U(P_{op}) = 0.34 \cdot P_{op} \cdot 2 = 0.68 \cdot P_{op}$$

### A.4.6 Särskilda aspekter: Modeller för inhomogenitet

Vi antar att det inledande extraktionssteget kan utföras på alla delar av provmaterialet. Den sämsta möjliga situationen för inhomogenitet är om enbart en eller några delar innehåller den eller de analyter som är intressanta. Ett mer generell, men nära besläktad situation uppkommer då två andelsnivåer  $L_1$  och  $L_2$  av analyten förekommer i olika delar av hela provet. Effekten av sådan inhomogenitet i samband med slumpmässig provtagning kan uppskattas från binomialfördelningen. Den information som behövs är medelvärdet  $\mu$  och standardavvikelsen  $\sigma$  för mängden analyt i ungefär lika stora portioner som väljs ut slumpmässigt efter att de tagits ut från provmaterialet.

Dessa parametrar ges av

$$\begin{aligned}\mu &= n \cdot (p_1 l_1 + p_2 l_2) \Rightarrow \\ \mu &= n p_1 \cdot (l_1 - l_2) + n l_2 \quad [1] \\ \sigma^2 &= n p_1 \cdot (1 - p_1) \cdot (l_1 - l_2)^2 \quad [2]\end{aligned}$$

$l_1$  och  $l_2$  är analytmängder i portioner från delar av provet som innehåller de totala andelarna  $L_1$  och  $L_2$  av den totala analytmängden  $X$ .  $p_1$  och  $p_2$  är sannolikheterna för att välja portioner från dessa delar ( $n$  måste vara litet jämfört med det totala antalet portioner från vilket urvalet görs).

Siffervärdena i exemplet togs fram på följande sätt. Anta att en typisk brödlimpa är 12 · 12 · 24 cm. Med portioner på 2 · 2 · 2 cm ger detta totalt 432 portioner varifrån 15 stycken valdes ut slumpmässigt och homogeniserades.

#### Modell (a)

Analyten är begränsad till en stor yta (ovansidan) av provet.  $L_2$  tillika  $l_2$  är därför noll;  $\Rightarrow L_1 = 1$ . Varje portion som innehåller delar av ovansidan kommer att innehålla en mängd  $l_1$  av analyten. Med dimensionerna ovan, kommer 1/6 (2/12) av portionerna att uppfylla kriteriet och  $p_1$  är därför 1/6 eller 0.167, och  $l_1$  är  $X/72$  (det finns 72 portioner med material från ovansidan).

Detta resulterar i ,

$$\begin{aligned}\mu &= 15 \cdot 0.167 \cdot l_1 = 2.5 \cdot l_1 \\ \sigma^2 &= 15 \cdot 0.167 \cdot (1 - 0.167) \cdot l_1^2 = 2.08 \cdot l_1^2 \\ \Rightarrow \sigma &= \sqrt{2.08 \cdot l_1^2} = 1.44 \cdot l_1 \quad \Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0.58\end{aligned}$$

ANM: För att beräkna mängden  $X$  i hela provet, multipliceras  $\mu$  bakåt med 432/15 vilket ger en uppskattning av medelvärdet för  $X$  på

$$X = \frac{432}{15} \cdot 2.5 \cdot l_1 = 72 \cdot \frac{X}{72} = X$$

Resultatet är typiskt för slumpmässig provtagning, väntevärdet är exakt lika med medelvärdet för populationen. Vid slumpmässig provtagning finns alltså inget annat bidrag till osäkerheten än variationen mellan försöken uttryckt som  $\sigma$  eller som här RSD.

## Modell (b)

Analyten är jämnt fördelad över hela ytan. Med liknande resonemang som ovan och med antagande om att alla ytportioner innehåller samma mängd analyt  $l_1$ , är  $l_2$  åter noll. Med dimensionerna ovan ges  $p_1$  av

$$p_1 = \frac{(12 \cdot 12 \cdot 24) - (8 \cdot 8 \cdot 20)}{(12 \cdot 12 \cdot 24)} = 0.63$$

d.v.s.  $p_1$  utgörs av den andel av provet som finns i de yttre två centimetrarna. Med samma antaganden blir  $l_1 = X/272$  (Notera skillnaden från modell (a)).

Detta medför:

$$\begin{aligned} \mu &= 15 \cdot 0.63 \cdot l_1 = 9.5 \cdot l_1 \\ \sigma^2 &= 15 \cdot 0.63 \cdot (1 - 0.63) \cdot l_1^2 = 3.5 \cdot l_1^2 \\ \Rightarrow \sigma &= \sqrt{3.5 \cdot l_1^2} = 1.87 \cdot l_1 \quad \Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0.2 \end{aligned}$$

## Modell (c)

Analyten finns jämnt fördelat i hela provet men nära ytan går koncentration mot noll till följd av avdunstning eller andra förluster. Detta fall behandlas enklast genom att betrakta det som en invers av modell (b) med  $p_1 = 0.37$  och  $l_1 = X/160$ . Detta medför

$$\begin{aligned} \mu &= 15 \cdot 0.37 \cdot l_1 = 5.6 \cdot l_1 \\ \sigma^2 &= 15 \cdot 0.37 \cdot (1 - 0.37) \cdot l_1^2 = 3.5 \cdot l_1^2 \\ \Rightarrow \sigma &= \sqrt{3.5 \cdot l_1^2} = 1.87 \cdot l_1 \quad \Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0.33 \end{aligned}$$

Om däremot förlusterna inskränker sig till ett djup som är mindre än storleken på portionen som tas ut (vilket man förväntar sig), innehåller varje portion en viss mängd analyt och  $l_1$  och  $l_2$  är skilda från noll. I det fall då alla yttre portioner består till 50% av material från yttre delar och till 50% av material från centrala delar av provet, gäller

$$\begin{aligned} l_1 &= 2 \cdot l_2 \Rightarrow l_1 = X/296 \\ \mu &= 15 \cdot 0.37 \cdot (l_1 - l_2) + 15 \cdot l_2 = 15 \cdot 0.37 \cdot l_2 + 15 \cdot l_2 = 20.6 \cdot l_2 \\ \sigma^2 &= 15 \cdot 0.37 \cdot (1 - 0.37) \cdot (l_1 - l_2)^2 = 3.5 l_2^2 \end{aligned}$$

vilket ger en  $RSD$  på  $1.87/20.6 = 0.09$ .

I den aktuella modellen svarar detta mot ett djup på 1 cm. Typiska limpor har en grov yta på mindre eller lika med 1 cm och om detta svarar mot det djup från vilket analyt förloras, så innebär det att realistiska varianter på modell (c) ger värden på  $\sigma/\mu$  som inte överstiger 0.09.

ANM: I det här fallet blir osäkerheten lägre eftersom inhomogeniteten är liten i förhållande till den portion som tas ut för homogenisering. Ingen ytterligare modellering behöver göras för fall där ett stort antal små inklusioner innehåller olika mängder analyt (t.ex. korn inkorporerade i brödmatriken). Under förutsättning att sannolikheten för en sådan inklusion i de portioner som tas ut för homogenisering är stor nog, kommer inte osäkerheten att överstiga den som beräknats ovan.



## Exempel A5 - Lakning av kadmium från keramik och bestämning med atomabsorptionsspektrometri

### A.5.1 Inledning

Detta exempel behandlar utvärdering av mätosäkerheten för en empirisk metod. I försöket lakas ytan av ett keramikföremål med en ättikssyralösning 4% (v/v) och mängden kadmium o/e bly bestäms med atomabsorptionsspektrometri (AAS).\* Spårbarheten begränsas av metodens specifikationer och resultaten ska bara jämföras med andra resultat framtagna med samma metod.

### A.5.2 Steg 1: Specifikation av mätstorheten

Informationen nedan är hämtad från metodbeskrivningen [Se Referens 15 i Bilaga H]. Den utgör grunden för specifikationen av mätstorheten.

#### A.5.2.1 Reagens

- Vatten som uppfyller angivna krav
- Koncentrerad ättiksyra  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (isättika)
- Ättiksyralösning, 4% (v/v). 40 ml koncentrerad ättiksyra späds till 1 liter. Lösningen bereds färsk före användning.

#### A.5.2.2 Stamlösningar för kalibrering

- $500 \pm 0.5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Cd i 4% (v/v) ättiksyra.

#### A.5.2.2 Instrumentering

- Atomabsorptionsspektrometer med en detektionsgräns på minst  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  Cd (i 4% v/v ättiksyra).
- Utrustning: Volumetriska föremål av borosilikatglas (minst klass B) som vid lakning i 4% ättiksyra enligt metodbeskrivningen inte ger upphov till detekterbara halter kadmium.

#### A.5.2.3 Beredning av prover

Provföremål rengörs med en vattenlösning ( $40 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) innehållande  $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  av en detergent från ett vanligt flytande diskmedel. Föremålen sköljs med vatten, får rinna av, och torkas sedan torra med ett rent filterpapper. De ytor av provföremålet som inte kommer i kontakt med livsmedel under normal användning, beläggs efter rengöring och torkning med en skyddande hinna.

#### A.5.2.4 Mätrutin

Mätrutin illustreras på följande sätt och de olika stegen kommenteras mer utförligt nedan.

---

\* Information som rör bly är endast medtaget då det är relevant.

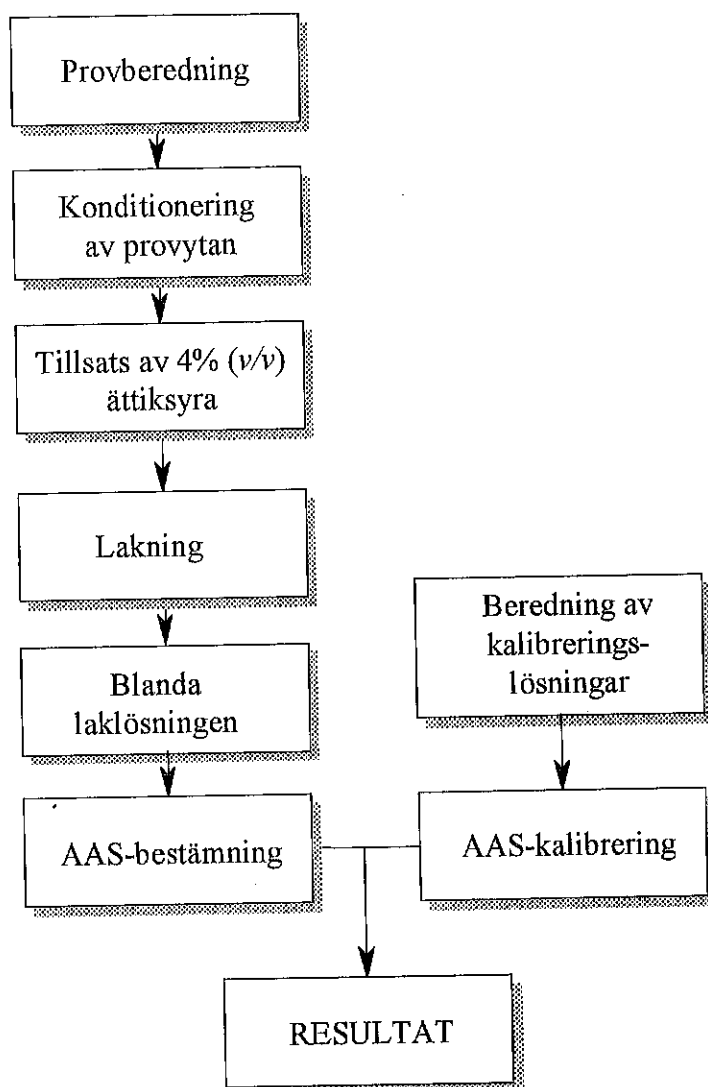


Fig.1. Steg ingående i empirisk metod för bestämning av kadmium.

- Det rengjorda föremålet konditioneras vid  $22 \pm 2$  °C. Där så är lämpligt bestäms storleken på föremålets yta.
- Det konditionerade provföremålet fylls med 4% v/v ättiksyralösning ( $22 \pm 2$  °C). Vätskenivån får inte understiga 1 mm från öppningen räknat från övre delen av kanten, och inte understiga 6 mm från ytterkanten på föremål med vida eller lutande kanter.
- Volymen 4% v/v ättiksyralösning som krävs eller åtgår mäts med en noggrannhet på  $\pm 2\%$ .
- Provföremålet lakas vid  $22 \pm 2$  °C under 24 timmar (i mörker om kadmium ska bestämmas) med lämpliga åtgärder vidtagna för att förhindra förluster genom avdunstning.
- Laktlösningen blandas genom omrörning eller på annat sätt utan att förluster sker, eller så att provföremålets yta repas. Därefter tas en portion av lösningen ut för mätning med AAS.

## A.5.2.5 AAS-mätning

- AAS-instrumentet förbereds enligt tillverkarens manual. För bestämning av kadmium används våglängden 228.8 nm med lämplig bakgrundskorrektion.
- Under förutsättning att mätningar på utspädda kalibreringslösningar med 4% v/v ättiksyramatris indikerar en minimal drift, kan resultaten beräknas utifrån kalibreringskurvan (nedan) eller genom interpolering mellan två kalibreringspunkter.

## A.5.2.6 Utvärdering av resultat från en kalibreringskurva

Halten kadmium,  $c_0$  uttryckt i  $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$  i laktlösningen, ges av:

$$c_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{B_1}$$

där

- $c_0$ : halten av kadmium i laktlösningen [ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ]
- $A_0$ : Mätningen för kadmium i laktlösningen [absorbans]
- $B_1$ : kalibreringskurvans lutning
- $B_0$ : kalibreringskurvans skärning med y-axeln

ANM. Laktlösningen späds vid behov så att signalen faller inom kalibreringskurvans haltområde. Uttrycket för  $c_0$  modifieras enkelt genom att införa en spädningsfaktor  $d$ .†

## A.5.3 Steg 2: Identifiering och utvärdering av osäkerhetskällor

Steg 1 beskriver en "empirisk metod". När en sådan används på det sätt som beskrivs i handledningen och tillämpningarna inte ligger utanför de som avses, är metodens systematiska fel definitionsmässigt noll. Eventuella andra systematiska effekter har därför att göra med det sätt som metoden utförs på. Eftersom lämpliga certifierade referensmaterial saknas, är den övergripande kontrollen av metodfel baserad på övervakning av de faktorer som påverkar mätresultatet. Exempel på influensstorheter är tid, temperatur, massa, volymer etc.

Halten kadmium i ättiksyran bestäms med atomabsorptionsspektrometri. För föremål som kan fyllas med laktlösning redovisas resultatet som  $\text{mg Cd}$  per liter laktlösning. För föremål som inte kan fyllas fullständigt, kräver metoden att resultaten uttrycks som massan Cd som urlakats per ytenhet ( $r$ ). Storheten på  $r$  ges av

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} = \frac{V_L \cdot (A_0 - B_0)}{a_v \cdot B_1}$$

där

- $r$ : massa urlakad Cd per ytenhet [ $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2}$ ]
- $V_L$ : volym laktlösning [l]
- $a_v$ : provföremålets yta [ $\text{dm}^2$ ]
- $c_0$ : halten kadmium i laktlösningen [ $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ]
- $A_0$ : Mätningen för kadmium i laktlösningen [absorbans]

† Den engelska texten visar inledningsvis i ekvationer och figurer hur en spädningsfaktor kan inkluderas i osäkerhetsuppskattningen. Eftersom ett spädningssteg inte ingår i exemplet har vi avstått från detta.

- $B_1$  : kalibreringskurvans lutning  
 $B_0$ : kalibreringskurvans skärning med y-axeln

Den första delen av uttrycket för  $r$  lägger grunden till ett ishikawadiagram (Fig. 2).

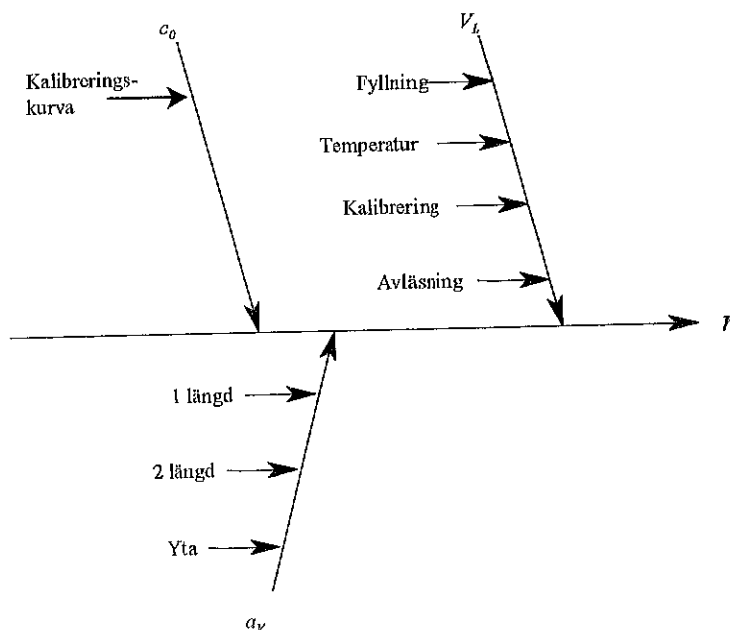


Fig. 2. Grunden till ishikawadiagrammet för den empiriska metoden

Uttrycket för mätstorheten modifieras genom att införa korrektionsfaktorer som tar hänsyn till effekterna av lakningstid, temperatur och syrahalt. Detta används i den övergripande kontrollen av systematiska fel (se ovan).

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot f_{syra} \cdot f_{tid} \cdot f_{temp}$$

I ishikawadiagrammet redovisas de tre osäkerhetsbidragen som effekter på koncentrationen  $c_0$ .

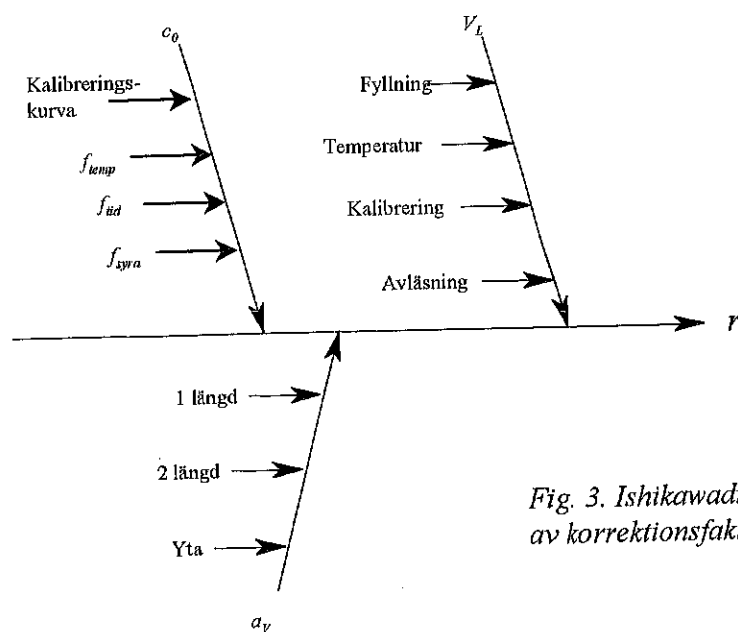


Fig. 3. Ishikawadiagrammet efter tillägg av korrektionsfaktorer.

ANM. Det temperaturintervall som standarden medger är en typ av osäkerhet som följer av en ofullständig specifikation av mätstorheten. Genom att ta hänsyn till temperaturen kan man göra en uppskattning av resultat som kan rapporteras i överensstämmelse med metoden och som även är möjligt rent praktiskt. Variationer i resultat som orsakas av lakningstemperaturer inom det intervall som medges i standarden får därför inte betraktas som systematiska fel.

#### A.5.4 Steg 3: Kvantifiering av osäkerhetskällor

Målsättningen i detta steg är att bestämma storleken på de identifierade osäkerhetsbidragen. Kvantifieringen kan baseras på experimentella data eller på väl underbyggda antaganden.

- $V_L$
1. *Fyllning:* Enligt metoden ska lakvätskans nivå <1 mm från kanten. För ett typiskt dryckeskärl eller kanna, utgör 1 mm cirka 1% av höjden. Kärlet kommer därför att bli fyllt till  $99.5 \pm 0.5\%$  (d.v.s.  $V_L$  är ungefär  $0.995 \pm 0.005$  av kärlets volym).
  2. *Temperatur:* Lakvätskans temperatur ska vara  $22 \pm 2$  °C. Detta temperaturområde medför en osäkerhet i den bestämda volymen till följd av dess volymutvidgning. Utgående från en rektangulär fördelning fås standardosäkerheten enligt

$$\frac{2.1 \cdot 10^{-4} \cdot V_L \cdot 2}{\sqrt{3}} \text{ [ml]}$$

I exemplet är volymen  $V_L$  332 ml vilket ger en osäkerhet för temperaturbidraget på 0.08 ml.

3. *Avläsning:* Volym  $V_L$  ska registreras med en noggrannhet på minst 2%. Med en mätcylinder kan detta göras på 1% (d.v.s.  $0.01 \cdot V_L$ ). Standardosäkerhet beräknas utifrån en triangulär fördelning.
4. *Kalibrering:* Volymen kalibreras enligt tillverkarens rekommendationer till  $\pm 2.5$  ml för en 500 ml mätcylinder. Standardosäkerheten beräknas utifrån en triangulär fördelning.

De fyra osäkerhetsbidragen läggs samman enligt:

$$u(V_L) = \sqrt{\left(\frac{0.005 \cdot 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + 0.08^2 + \left(\frac{0.01 \cdot 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{2.5}{\sqrt{6}}\right)^2} = 1.83 \text{ ml}$$

$c_0$   
Mängden lakad kadmium beräknas utifrån en kalibreringskurva. Fem lösningar (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 och 0.9 mg · l<sup>-1</sup>) beredd från stamlösningen ( $500 \pm 0.5$  mg Cd · l<sup>-1</sup>). En vanlig metod för minsta kvadratanpassning av en linjär funktion utgår ifrån att osäkerheterna för värdena på x-axeln (halter) är avsevärt mindre än de för y-värdena (mätsignalen). Det kan innebära att osäkerheten för kalibreringslösningarna (och eventuell korrelation till följd av seriespädning från samma stamlösning) måste behandlas separat i de fall man inte har belegg för att den kan försummas. De fem kalibreringslösningarna mättes vardera tre gånger med följande resultat.

Koncentration [mg·l <sup>-1</sup> ]	Mätning 1	Mätning 2	Mätning 3
0.1	0.028	0.029	0.029
0.3	0.084	0.083	0.081
0.5	0.135	0.131	0.133
0.7	0.180	0.181	0.183
0.9	0.215	0.230	0.216

kalibreringskurvan ges av

$$A_j = c_i \cdot B_1 + B_0$$

där

- $A_j$  : mätning nr  $j$  av absorbansen för kalibreringslösning nr  $i$   
 $c_i$  : koncentration för kalibreringslösning nr  $i$   
 $B_1$  : linjens lutning  
 $B_0$  : linjens skärning med y-axeln

Resultat av anpassningen är

	Värde	Osäkerhet
$B_1$	0.2410	0.0050
$B_0$	0.0087	0.0029
$r$	0.997	
$S$	0.005486	

$r$  är korrelationskoefficienten för kurvanpassningen och  $S$  är residualernas standardavvikelse. Kalibreringskurvan med den anpassade linjen visas i Fig. 4.

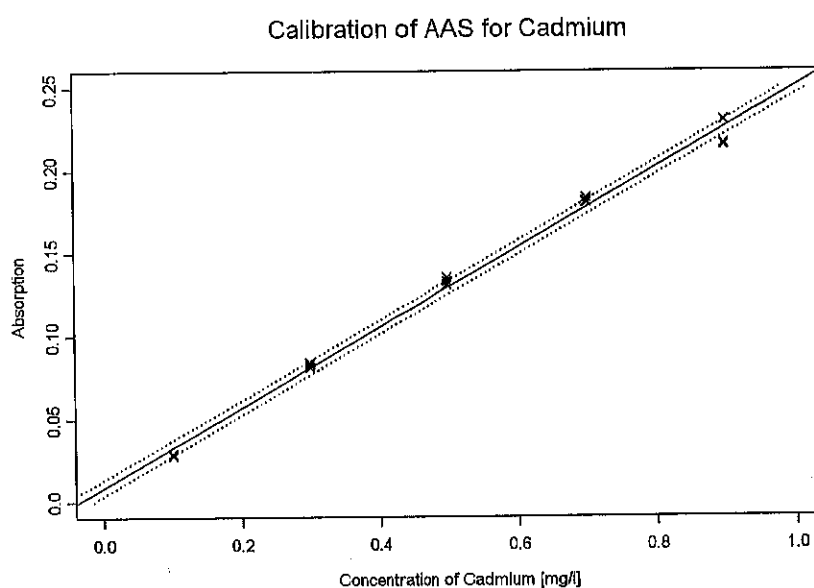


Fig. 4. Resultatet av linjär minsta kvadratanpassning av kalibreringslösningarnas signaler

Då laklösningen i exemplet mättes två gånger fick man en genomsnittlig mätsignal motsvarande en koncentration  $c_0$  på  $0.26 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . I beräkningen av osäkerheten  $u(c_0)$  används följande uttryck (se vidare Bilaga E.3).

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

- $u(c_0)$  : standardosäkerheten för kadmiumkoncentrationen i lakvätskan  
 $c_0$  : kadmiumkoncentrationen i lakvätskan  
 $p$  : antalet mätningar vid bestämningen av  $c_0$   
 $n$  : antalet mätningar för att ta upp kalibreringskurvan

Residualernas standardavvikelse fås från

$$S = \frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2} = 0.005486$$

och  $S_{xx}$  fås ur

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 1.2$$

där

- $n$  : antalet mätningar för att ta upp kalibreringskurvan  
 $\bar{c}$  : medelvärde för de olika kalibreringslösningarnas halter  
 $i$  : index för kalibreringslösningarnas antal  
 $j$  : index för antalet mätningar vid registreringen av kalibreringskurvan

Med samtliga värden insatta får man

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}} = \frac{0.005486}{0.241} \cdot \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(0.26 - 0.5)^2}{1.2}} = 0.018 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$$

$\alpha_V$

- Längdmätning:** Provföremålets totala yta uppskattades genom längdmätningar till  $2.37 \text{ dm}^2$ . Mätningarna bedömdes kunna göras på  $\pm 2 \text{ mm}$  (95% konfidensnivå). Typiska dimensioner är 1.0-2.0 dm vilket innebär att varje längdmätning har en standardosäkerhet på ungefär 1 mm (2/1.96). Ytbestämningen krävde två mätningar (bredd och höjd) med resultaten 1.45 respektive 1.64 dm.
- Ytan:** Eftersom föremålet inte har en perfekt geometrisk form tillkommer ett extra osäkerhetsbidrag för ytan. Här uppskattas detta till 5% (95% konfidensnivå).

Bidragen till osäkerhet för längd och ytbestämning läggs samman på vanligt sätt.

$$u(a_v) = \sqrt{0.01^2 + 0.01^2 + \left(\frac{0.05 \cdot 2.37}{1.96}\right)^2} = 0.06 \text{ dm}^2$$

$f_{temp}$

Det finns flera undersökningar av temperaturens inverkan på lakningen av metaller från keramik, glas etc. [1-5].<sup>‡</sup> I allmänhet är temperatureffekten betydande och man observerar en nära nog exponentiell ökning av metallhalterna tills dess ett gränsvärde nås. Endast en av studierna [1] har tittat på effekten vid rumstemperatur (20-25 °C). Från ett diagram kan man se att ändringen i urlakningen med temperatur kring 25 °C är ungefär linjär med en gradient på 5%/°C. För ±2 °C intervall som tillåts i metoden leder detta till en faktor  $f_{temp}$  på 1±0.1 som räknas om till en standardosäkerhet  $u(f_{temp}) = 0.1/\sqrt{3} = 0.06$  (rektangulär fördelning).

$f_{tid}$

För en relativt långsam process som lakning kommer metallkoncentrationen att vara ungefär proportionell mot tiden för små tidsförändringar. Krinitz och Franco [1] fann en genomsnittlig förändring i halt de sista sex timmarna av en lagningsprocess på 0.3%/h. För 24±0.5 timmar krävs därför en korrektionsfaktor  $f_{tid}$  på  $1 \pm (0.5 \cdot 0.003) = 1 \pm 0.0015$ . Efter omskrivning baserad på en rektangulär fördelning blir standardosäkerheten  $u(f_{tid}) = 0.0015/\sqrt{3} \approx 0.001$ .

$f_{syra}$

En undersökning visade att en förändring i syrahalt från 4 till 5% v/v medförde en ökning i blyhalten från 92.9 till 101.9 mg/l, d.v.s. en ändring i  $f_{syra}$  på  $(101.9-92.9)/92.9=0.097$  eller knappt 10%. En annan undersökning där varm lagningsvätska användes resulterade i 50% förändring i blyhalten då syrastyrkan ökade från 2 to 6% v/v<sup>3</sup>. Om vi antar att effekten är ungefär linjär med syrahalt fås att metallhalten ökar med ungefär 10% för varje ökning av syrastyrkan med 1 % v/v. I ett separat experiment bestämdes halten och standardosäkerheten för ättiksyran genom titrering med NaOH till 3.996% v/v;  $u = 0.008\%$  v/v). Denna osäkerhet medför en standardosäkerhet för  $f_{syra}$   $0.008 \cdot 0.1 = 0.0008$ .

ANM. I princip ska osäkerheten ovan korrigeras för antagandet att den enstaka studien är representativ för alla de typer av föremål som standarden avser. Värdet som framräknats här ger dock en hyfsad uppskattning av osäkerhetskomponentens betydelsen.

#### A.5.5 Steg 4: Beräkning av sammanlagd standardosäkerhet

Mängden lakad kadmium per ytenhet ges av

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot f_{syra} \cdot f_{tid} \cdot f_{temp}$$

Alla mellanliggande värden och standardosäkerheter är summerade i tabellen nedan. Insättning av dessa värden i uttrycket för  $r$  ger

<sup>‡</sup> Referenser specifika för exemplet återfinns i avsnitt A.5.7.

$$r = \frac{0.26 \cdot 0.332}{2.37} \cdot 1.0 \cdot 1.0 \cdot 1.0 = 0.036 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-2}$$

	Beskrivning	Värde	Standardosäkerhet $u(x_i)$	Relativ standardosäkerhet $u(x_i)/x_i$
$c_0$	Halt kadmium i laktösning	0.26 mg/l	0.018 mg/l	0.069
$V_L$	Volym laktösning	0.332 l	0.0018 l	0.0054
$a_V$	Provföremålets yta	2.37 dm <sup>2</sup>	0.06 dm <sup>2</sup>	0.025
$f_{syra}$	Inverkan av syrahalten	1.0	0.0008	0.0008
$f_{tid}$	Inverkan av lakningstid	1.0	0.001	0.001
$f_{temp}$	Inverkan av laknings-temperatur	1.0	0.06	0.06

Den sammanlagda standardosäkerheten beräknas genom att lägga samman de individuella bidragen enligt den enkla regeln för ett uttryck som innehåller bara komponenter som ska multipliceras eller divideras med varandra.

$$\frac{u_c(r)}{r} = \sqrt{\left(\frac{u(c_0)}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_L)}{V_L}\right)^2 + \left(\frac{u(a_V)}{a_V}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{syra})}{f_{syra}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{tid})}{f_{tid}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{temp})}{f_{temp}}\right)^2} \Rightarrow$$

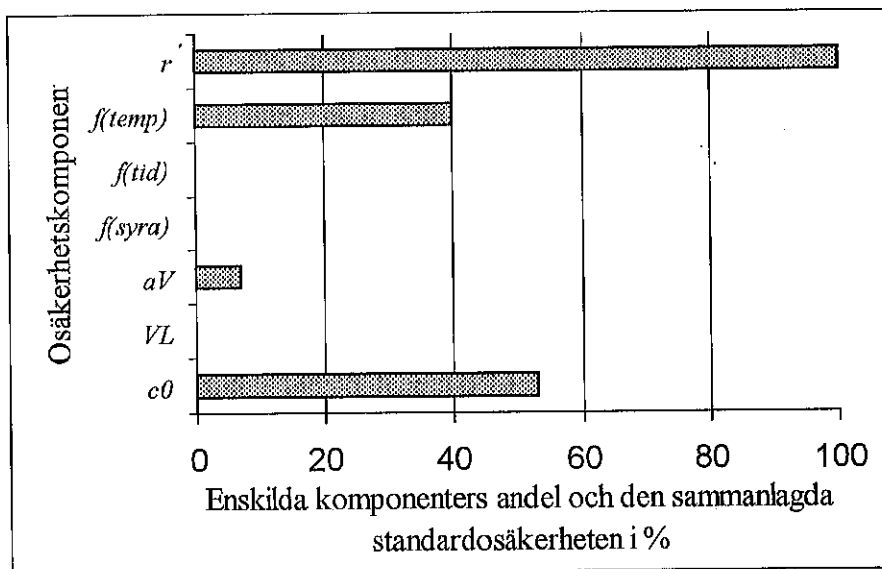
$$\frac{u_c(r)}{r} = \sqrt{0.069^2 + 0.0054^2 + 0.025^2 + 0.0008^2 + 0.001^2 + 0.06^2} = 0.095 \Rightarrow$$

$$u_c(r) = r \cdot 0.095 = 0.036 \cdot 0.095 = 0.0035 \text{ mg} \cdot \text{dm}^2$$

Beräkningen kan göras på dator med ett kalkylark enligt Bilaga E och Exempel A1-A2. Instorheternas värden läggs in på andra raden från C2 till H2. Deras respektive standardosäkerheter hamnar i raden under (C3-H3). Kalkylarket kopierar värdena från C2-H2 till andra kolumnen (B5-B10). Det nominella resultatet för  $r$  ges i B12. Cell C5 visar värdet för  $c_0$  i C2 plus dess standardosäkerhet från C3. Resultatet för  $r$  med värdena C5-C10 ges i C12. Motsvarande beräkningar återfinns i kolumnerna D till H. I rad 13 visas så skillnaderna mellan värdena C12 och B12; D12 och B12 o.s.v. Värdena från rad 13 kvadreras och summan visas i B14. Den sammanlagda standardosäkerheten visas i B16 och är helt enkelt kvadratroten för värdet i B14.

Om den sammanlagda standardosäkerheten (som ett variansbidrag taget från cell B.14) sätts till 100 %, kan enskilda komponenters bidrag (C14-H14) räknas om i % av detta värde. Resultatet visas i ett stapeldiagram (se nedan).

	A	B	C	D	E	F	G	H
1			$c_0$	$V_L$	$a_V$	$F_{syra}$	$f_{tid}$	$f_{temp}$
2		Värde:	0.26	0.332	2.37	1.0	1.0	1.0
3		Standardosäkerhet:	0.018	0.0018	0.06	0.0008	0.001	0.06
4								
5	$c_0$	0.26	0.278	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
6	$V_L$	0.332	0.332	0.3338	0.332	0.332	0.332	0.332
7	$a_V$	2.37	2.37	2.37	2.43	2.37	2.37	2.37
8	$F_{syra}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0008	1.0	1.0
9	$f_{tid}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.001	1.0
10	$f_{temp}$	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.06
11								
12	$r$	0.036422	0.038943	0.036619	0.035523	0.036451	0.036458	0.038607
13	$u(y, x_i)$		0.002521	0.000197	-0.000899	0.000029	0.000036	0.002185
14	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	1.199 E-5	6.36 E-6	3.90 E-8	8.09 E-7	8.49 E-10	1.33 E-9	4.78 E-6
15								
16	$u_c(r)$	0.0035						



### A.5.6 Sammanfattning och mätosäkerhetsbudget

Mängden lakad kadmium per ytenhet ges av

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot f_{syra} \cdot f_{tid} \cdot f_{temp}$$

Alla mellanliggande värden och standardosäkerheter är summerade i tabellen nedan.

	Beskrivning	Värde	Standard- osäkerhet $u(x_i)$	Andel (%) av $u_c(r)$
$c_0$	Halt kadmium i laklösning	0.26 mg· l <sup>-1</sup>	0.018 mg· l <sup>-1</sup>	53
$V_L$	Volym laklösning	0.332 l	0.0018 l	0
$a_V$	Provföremålets yta	2.37 dm <sup>2</sup>	0.06 dm <sup>2</sup>	7
$F_{syra}$	Inverkan av syrahalten	1.0	0.0008	0
$f_{tid}$	Inverkan av lakningstid	1.0	0.001	0
$f_{temp}$	Inverkan av lakningstemperatur	1.0	0.06	40
<b>Mätstorhet</b>				
$r$	Mängd lakad Cd per ytenhet	0.036 mg· dm <sup>2</sup>	0.0035 mg· dm <sup>2</sup>	

Informationen i sammanfattningen kan förslagsvis bifogas metodbeskrivningen. När informationen är sammanställd på liknande sätt som ovan brukar detta ibland kallas "osäkerhetsbudget".

#### Presentation av resultatet

Den skriftliga rapporten ska innehålla bl.a.

- beskrivning av provföremålet
- föremålets yta eller volym
- totalmängden kadmium i laklösningen omräknad till mg· dm<sup>-2</sup> för föremål som inte kan fyllas, eller till mg· l<sup>-1</sup> lakningsvätska (invändig volym hos provföremålet).

Mängd Cd per ytenhet enligt [ange metodidentitet]: 0.036 ± 0.007 mg· dm<sup>2</sup>\*

\*Den angivna osäkerheten är en utvidgad mätosäkerhet  $U$  beräknad med en täckningsfaktor  $k=2$ .

#### A.5.7 Litteratur

1. B. Krinitz, V. Franco, J. AOAC **56**, 869-875 (1973)
2. B. Krinitz, J. AOAC **61**, 1124-1129 (1978)
3. J.H. Gould, S. W. Butler, K.W. Boyer, E. A. Stelle, J. AOAC **66**, 610-619 (1983)
4. T.D. Seht, S. Sircar, M.Z. Hasan, Bull. Environ. Contam. Toxicol. **10**, 51-56 (1973)
5. J.H. Gould, S.W. Butler, E.A. Steele, J. AOAC **66**, 1112-1116 (1983)

ANM. Exempel A5 har hämtat inspiration från en standardiserad metod (BS 6748:1986) "Limits of metal release from ceramic ware, glass ware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware". Originaltexten till BS kan beställas från BSI customer services, 389 Chiswick High Road, London W4 4AL England, ☎+44 (0)208 996 9001.



## Exempel A6 - Bestämning av fiberinnehåll i djurfoder

### A.6.1 Inledning

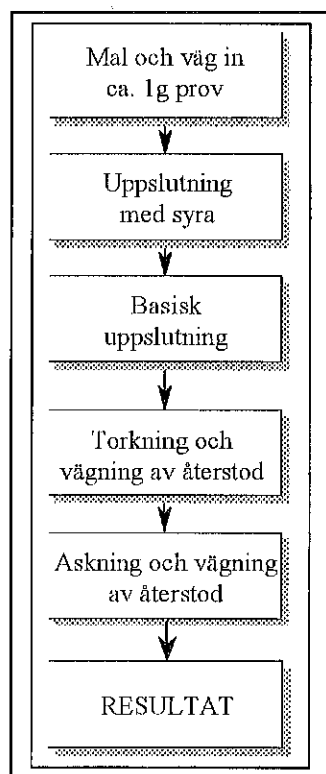
Detta exempel behandlar utvärdering av mätosäkerheten för en föreskriven metod. Ändringar i metoden medför ändringar i mätstorheten, d.v.s. precis som i Exempel A5 handlar det om en empirisk metod. I det här fallet skall fiberinnehållet i en foderprodukt bestämmas. Innehållet av (rå)fiber definieras i metodbeskrivningen som "mängden fettfria organiska substanser som inte löser sig i sura eller basiska media".

Ett antal laboratorier som använder metoden har deltagit i speciella provningsjämförelser där metoden karaktäriserats. Detta har resulterat i information om repeterbarhet och reproducerbarhet. Precisionsförsöken som beskrivs utgjorde en del av den interna utvärderingen av metodens prestanda. Det finns inga lämpliga referensmaterial där fiberinnehållet certifierats med den aktuella metoden.

### A.6.2 Steg 1: Specifikation av mätstorheten

Målsättningen i det första steget är att skriva ner ett tydligt uttryck för vad som mäts. Specifikationen består av en beskrivning av alla steg (mätrutinen) samt det matematiska sambandet mellan vad som ska bestämmas (mätstorheten) och de instorheter som den beror på.

#### Mätrutin



Mätrutinen är komplicerad och omfattar våtuppslutning med syra och bas, filtrering, torkning, askning samt vägningsmoment (Fig. 1-2). En fullständig blankbestämning sker parallellt. Syftet är att först förbränna merparten av materialet genom syrauppslutning. "Återstoden" innehåller organiska och oorganiska komponenter och genomgår därefter ett torrforaskningssteg vid hög temperatur som lämnar kvar enbart oorganiska komponenter. Fiberinnehållet räknas fram från skillnaden i massa mellan återstoden och askan. De huvudsakliga arbetsmomenten är:

- i. Mal provet att passa 1 mm sikt och överför 1g prov till en vägd degel.
- ii. Tillsätt reagens för syrauppslutning. Uppslut, filtrera och torka enligt metodbeskrivningen.
- iii. Tillsätt KOH, uppslut, filtrera och skölj enligt metodbeskrivningen.
- iv. Torka till konstant vikt vid föreskriven temperatur (Anm: metoden definierar inte "konstant vikt" eller torkningsförhållandena i övrigt). Notera massan för den torkade återstoden.
- v. Aska till konstant vikt vid föreskriven temperatur.
- vi. Väg askan. Beräkna fiberinnehållet utifrån provets och askans massor korrigerat för blanken.

Fig. 1. Översikt av mätrutinen

*Mätstorhet*

Fiberinnehållet  $C_{fiber}$ , (vikts%) ges av :

$$C_{fiber} = \frac{(b-c) \cdot 100}{a}$$

med

$a$  : massan invägt prov [g], cirka 1 g.

$b$  : är viktsförlusten efter askning av provet [g].

$c$  : är viktsförlusten efter askning av blanken [g].

**A.6.3 Steg 2: Identifiering och utvärdering av osäkerhetskällor**

Ett antal osäkerhetskällor har identifierats. Dessa visas i ishikawadiagrammet (Fig. 3). Efter närmare analys där en del komponenter tas bort (dubblade och obetydliga bidrag) enligt Bilaga D, får man det förenklade diagrammet (Fig. 4).

I utvärderingen av mätosäkerheten kommer information från internt metodutvecklings-/valideringsarbete och särskilda provningsjämförelser (metodvalideringsstudier) att utnyttjas.

**A.6.4 Steg 3: Kvantifiering av osäkerhetskompontener***Information från internt metodutvecklingsarbete och metodvalideringsstudier*

Fem olika fodermaterial med typiska fiber- och fetthalter analyserades då metoden var föremål för en metodvalideringsstudie. Deltagarna utförde alla steg i metoden inklusive malningen av proverna. De uppskattade repeterbar- och reproducerbarheterna är sammanställda i Tabell A.6.1.

Som en del i den interna utvärderingen av metoden utfördes ett precisionsexperiment. Repeterbarheten vid analyser av djurfodermaterial med fiberhalter liknande de som användes i valideringsstudien bestämdes (Tabell A.6.1).

Tabell A.6.1. Resultat från metodvalideringsstudie och intern kontroll av repeterbarhet.				
Prov	Fiberinnehåll (vikts%)			
	Resultat från metodvalideringsstudie			Intern repeterbarhet $s^*$
	Medelvärde	Reproducerbarhet $s_R$	Repeterbarhet $s_r$	
A	2.3	0.293	0.198	0.193
B	12.1	0.563	0.358	0.312
C	5.4	0.390	0.264	0.259
D	3.4	0.347	0.232	0.213
E	10.1	0.575	0.391	0.327

\*En (1) standardavvikelse,  $n=5$  för varje prov.

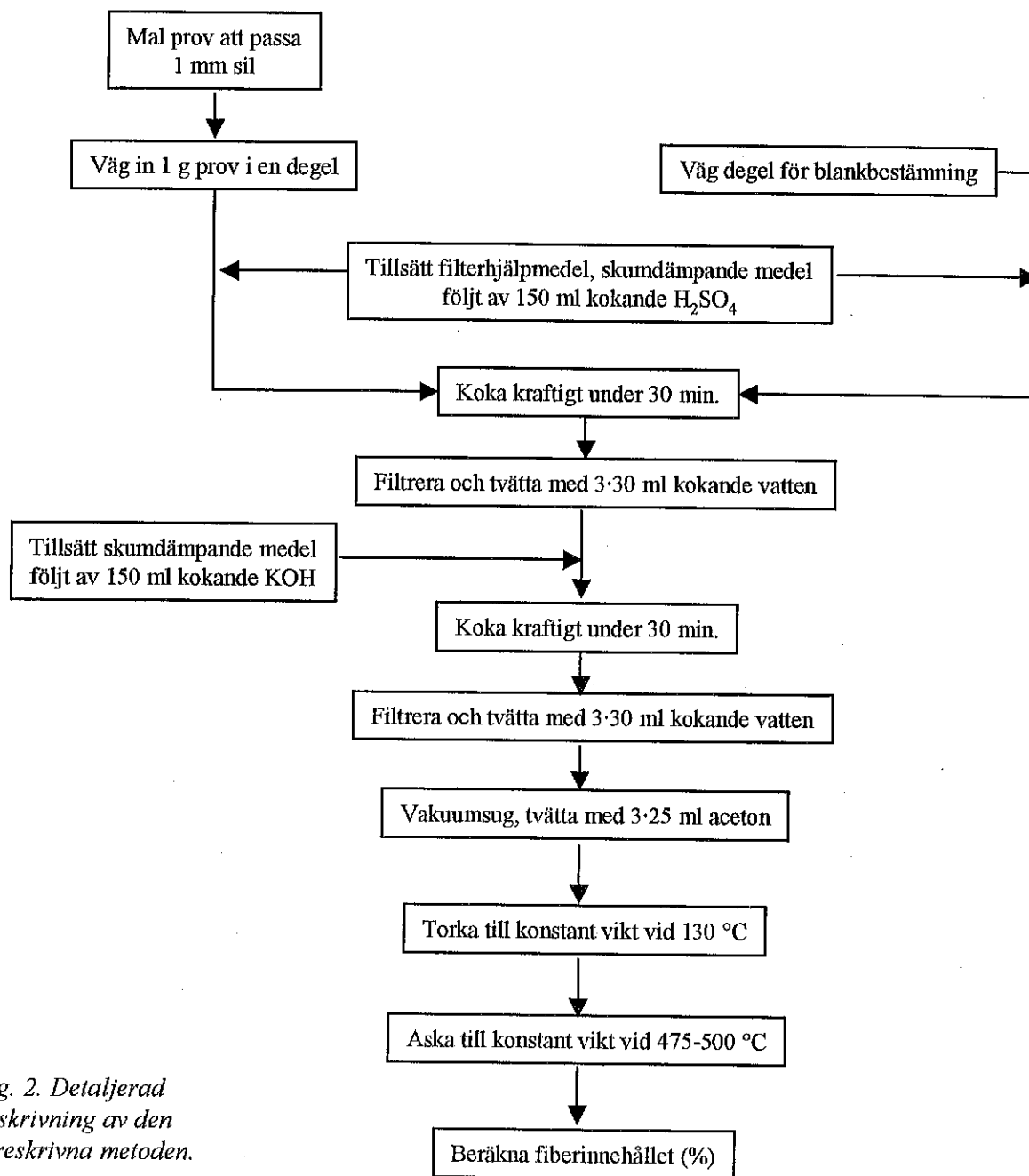


Fig. 2. Detaljerad beskrivning av den föreskrivna metoden.

Laboratoriets precision för metoden (repeaterbarheten internt) var jämförbar med de värden som erhöles i metodvalideringsstudien. Det är därför rimligt att använda reproducerbarheten  $s_R$  vid uppskattningen av metodens sammanlagda osäkerhet. Vi måste dock fastställa om det finns andra effekter som inte täcks av valideringsstudien att ta hänsyn till. Valideringsstudien omfattade olika matriser samt olika förbehandlingsmetoder (deltagarna måste själva mala proverna) och vi anser därför att ingen ytterligare hänsyn behöver tas till osäkerheter förenade med dessa steg. Andra faktorer (se nedan) som inverkar på resultatet rör förhållandena under vilket prover extraheras och torkas. Dess effekter undersöktes separat för att försäkra sig om att systematiska fel inom laboratoriet var under kontroll (d.v.s. små jämfört med  $s_R$ ).

#### Viktsförlust vid askning

Eftersom lämpliga referensmaterial saknas måste förekomsten av systematiska, fel internt på laboratoriet, bedömas utifrån osäkerheter för de olika stegen i metoden.

Flera faktorer bidrar till osäkerheten för viktsförlusten efter askning av provet.

- halten syra
- halten KOH
- tid för uppslutning med syra
- tid för uppslutning med KOH
- torkningstid och -temperatur
- askningstid och -temperatur

#### Reagenshalter och uppslutningstider

Inverkan av tiden vid de uppslutningssätten samt inverkan av halterna av syra och alkali har undersökts och redovisats i vetenskaplig litteratur. Man har där dokumenterat hur slutresultatet förändras då man ändrar värdet på de individuella influensstorheterna och även bedömt mätosäkerheten (Tabell A.6.2).

Influensstorhet	Känslighetskoefficient <sup>(1)</sup>	Mätosäkerhet	Osäkerhet i slutresultatet som RSD <sup>(4)</sup>
Syrahalt	0.23 (mol· l <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	0.0013 mol· l <sup>-1</sup> <sup>(2)</sup>	0.00030
Halt KOH	0.21 (mol· l <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	0.0023 mol· l <sup>-1</sup> <sup>(2)</sup>	0.00048
Tid för syrauppslutning	0.0031 min <sup>-1</sup>	2.89 min <sup>(3)</sup>	0.0090
Tid för KOH-uppslutning	0.0025 min <sup>-1</sup>	2.89 min <sup>(3)</sup>	0.0072

ANM.

1. Förändringen (känslighetskoefficienten) uppskattas genom att rita upp den normaliserade förändringen i fiberhalt mot reagenshalt eller uppslutningstid. Linjär regression används sedan för att beräkna hastigheten med vilken resultatet ändras då värdet för influensstorheten ändras.
2. Standardosäkerheterna för reagenshalter beräknas utifrån uppskattningar av riktighet och precision för de volumetriska instrument och kärl som används i beredningen, temperatureffekter etc.
3. Metoden anger en uppslutningstid på 30 minuter. Den faktiska tiden ligger inom ±5 minuter och omräknas till en standardosäkerhet utifrån antagande om en rektangulär fördelning.
4. Osäkerheten i slutresultatet som en relativ standardavvikelse beräknas genom att multiplicera förändringshastigheten med osäkerheten.

#### Torkningstid och torkningstemperatur

Ingen information om torkningstid eller -temperatur finns tillgänglig. Metodbeskrivningen anger att provet ska torkas vid 130 °C till konstant vikt. I detta fall torkas provet tre timmar vid den angivna temperaturen och vägs sedan. Därefter torkas provet ytterligare 1 timme och vägs igen. Laboratoriet definierar konstant vikt som en förändring <2 mg mellan vägningarna. I en egen undersökning torkades portioner av fyra djurfoder vid 110, 130 och 150 °C med vägningar efter tre och fyra timmar. I merparten av experimenten noterades en förändring <2 mg mellan vägningarna. Värdet anses därför utgöra ett extremfall av mätosäkerhet för viktsförlusten vid torkning. Massan ±2mg omvandlas till en standardosäkerhet utifrån antagande om en rektangulär fördelning, d.v.s. genom division med  $\sqrt{3}$ . Osäkerheten i massan efter torkning till konstant vikt är därför 0.00115g. Metoden föreskriver en provmängd av ca 1g. För denna provmängd svarar osäkerheten i torkningssteget mot en relativ standardosäkerhet på 0.115 vikts% i fiberinnehåll. Denna osäkerhetskälla är oberoende av fiberinnehållet, och är till beloppet mindre än reproducerbarheten  $s_R$  för alla studerade fiberhalter och dessutom mindre än 1/3 av  $s_R$  utom för prov med det lägsta fiberinnehållet (jämför Tabell A.6.1). Det innebär att osäkerheten i torkningssteget kan försummas utom för den lägsta fiberhalten där en extra term på 0.115 vikts% bör adderas vid beräkningen av den sammanlagda mätosäkerheten (Tabell A.6.3).

*Askningstid och askningstemperatur*

Metoden föreskriver att askningen ska ske vid en temperatur mellan 475 och 500 °C under minst 30 minuter. En publicerad undersökning refererar till resultat för kombinationer av temperatur och tid från 450 °C under 30 minuter till 650 °C under tre timmar. Inga signifikanta skillnader i fiberinnehåll noterades under dessa förhållanden. Inverkan av små skillnader i tid och temperatur anses därför försumbara.

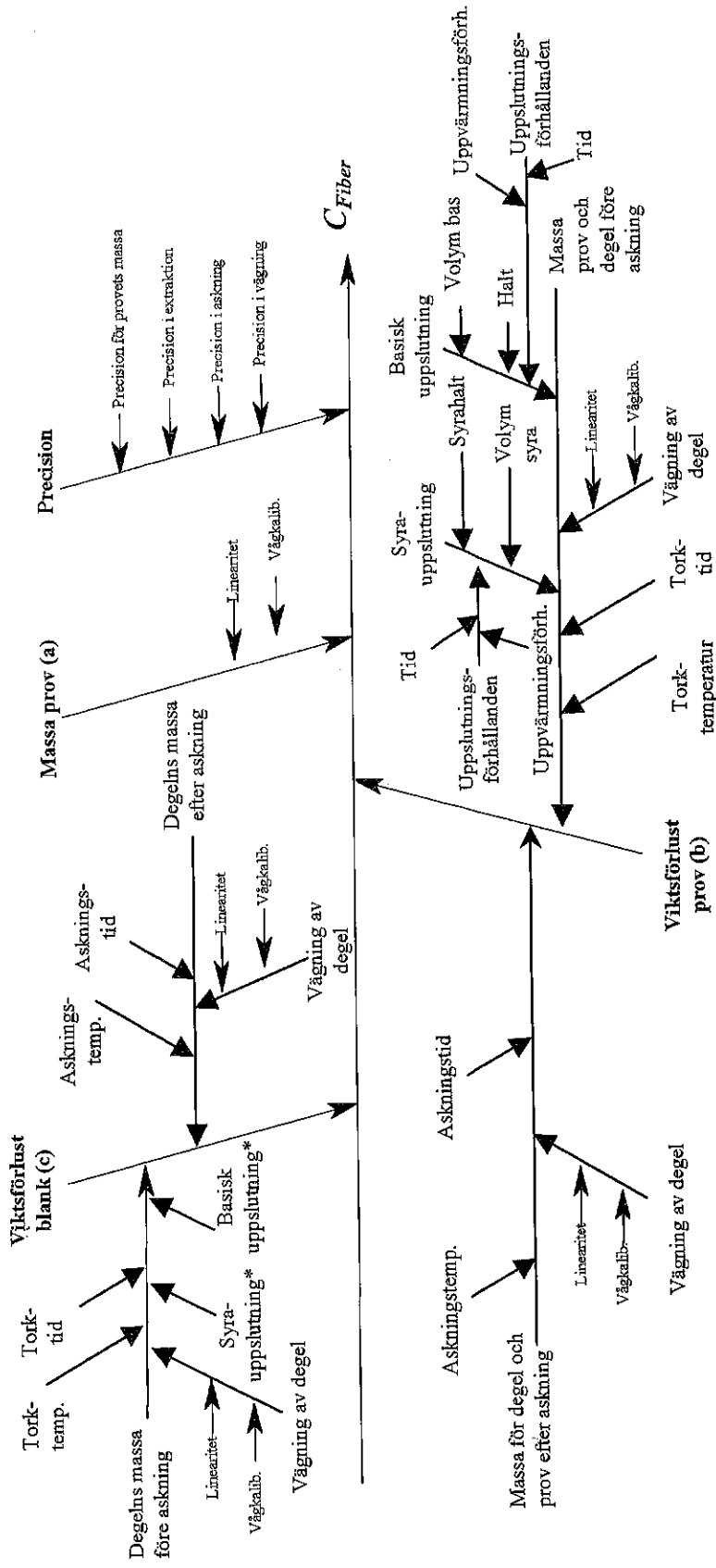
*Viktsförlust vid askning av blank*

Även här saknas information, men enligt vad som sagts ovan bedöms effekten vara liten.

**A.6.5 Steg 4: Beräkning av sammanlagd standardosäkerhet**

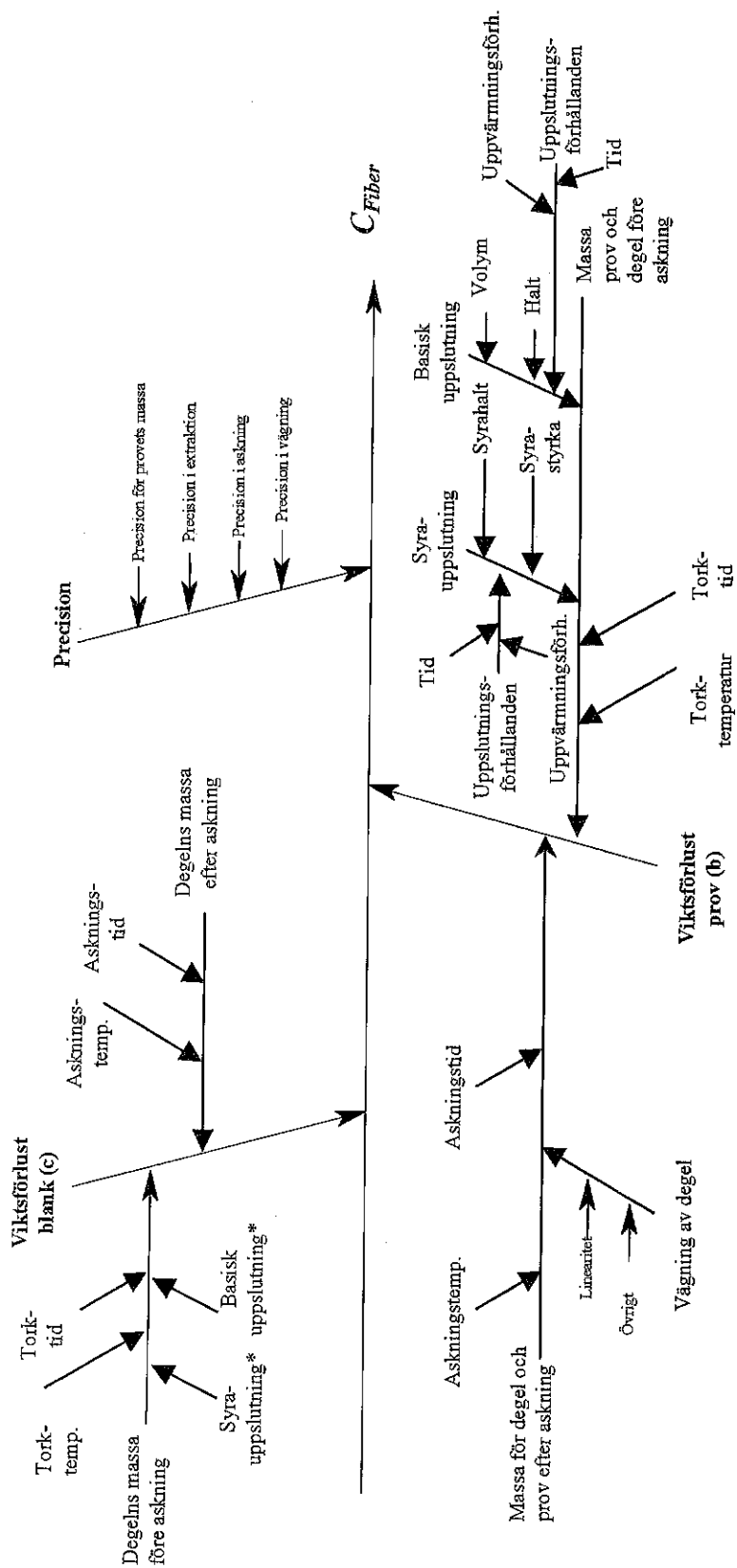
Det här är ett exempel på en empirisk metod där resultat från en provningsjämförelse existerar. Laboratoriet har i sina egna undersökningar visat att repeterbarheten är av samma storleksordning som den som utvärderats i provningsjämförelsen. Därför kan värdena för reproducerbarheten  $s_R$  användas i mätosäkerhetsuppskattningen. Diskussionen i Steg 3 mynnar ut i slutsatsen att, med undantag för torkningsförhållandena vid de lägsta fiberhalterna, övriga identifierade osäkerhetskällor är små jämfört med  $s_R$ . För prover med lågt fiberinnehåll (2.5 vikts%) läggs en term till för att kompensera för osäkerheten vid torkning. Tabell A.6.3 anger typiska värden på sammanlagd och utvidgad mätosäkerhet för bestämningen av fiberinnehåll i djurfoder med den empiriska metoden.

<b>Tabell A.6.3. Typiska värden på sammanlagd och utvidgad mätosäkerhet för bestämningen av fiberinnehåll i djurfoder med den empiriska metoden.</b>				
Fiberinnehåll vikts%	Sammanlagd standardosäkerhet $u(C_{fiber})$ vikts%	$u(C_{fiber})$ CV (%)	Utvidgad mätosäkerhet $U(C_{fiber})$ $k=2$ , vikts%	$U(C_{fiber})$ $k=2$ CV (%)
2.5	$\sqrt{0.29^2 + 0.115^2} = 0.31$	12	0.62	25
5	0.4	8	0.8	16
10	0.6	6	0.12	12



\*Samma faktorer som för (b) påverkar här men är utelämnade för figurens tydlighet

Fig. 3. Grunden till ishikawadiagrammet för metoden



\*Samma faktorer som för (b) påverkar här men är utelämnade för figurens tydlighet

Fig. 4. Ishikawadiagrammet efter förenkling



## Exempel A7 – Bestämning av bly i vatten med isotoputspädning-masspektrometri

### A.7.1 Inledning

Exemplet redogör för hur mätosäkerheten utvärderas vid bestämning av substansmängden bly i ett vattenprov. Mättekniken är baserad på isotoputspädning (ID) i kombination med induktivt kopplad plasma – masspektrometri (ICP-MS).

#### Allmän inledning till IDMS och specifikation av måtstorheten

Isotoputspädningmasspektrometri (IDMS) är en teknik som har speciella mättekniska egenskaper och som erkänns som en möjlig primär mätmetod. Det innebär bl.a. att det är möjligt att teckna ett omsorgsfullt uttryck för sambandet mellan det man mäter och det man avser att mäta och att metoden ska, om den tillämpas korrekt, kunna ge resultat med liten dokumenterad mätosäkerhet. Det enklaste fallet av IDMS baseras på användning av ett isotopiskt referensmaterial (Eng. "spike" d.v.s. tillsats), certifierat med avseende på både koncentration och isotopsammansättning. Det matematiska sambandet man utgår från ser ut på följande sätt,

$$c_x = c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{yI} \cdot R_{yI} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{xI} \cdot R_{xI}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xI} \cdot R_{xI})}{\sum_i (K_{yI} \cdot R_{yI})} \quad (1)$$

där  $c_x$  och  $c_y$  är substansmängdskoncentrationerna i prov respektive tillsats;  $m_x$  och  $m_y$  är massorna av prov respektive tillsats;  $R_x$ ,  $R_y$  och  $R_b$  är isotopförhållanden där indexena x, y och b representerar i ordning prov, tillsats och blandning. En isotop, vanligtvis den mest förekommande, väljs som referens och alla isotopförhållanden uttrycks relativt denna. Vid den masspektrometriska analysen sker mätningen på ett speciellt isotoppar, förslagsvis referensisotopen tillsammans med den mest förekommande i tillsatsen, t.ex.  $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$  där  $n$  betecknar antal atomer.  $R_{xI}$  och  $R_{yI}$  är samtliga möjliga isotopförhållanden i prov respektive tillsats. För referensisotopen är detta förhållande 1.  $K_{xI}$ ,  $K_{yI}$  och  $K_b$  är korrektionsfaktorer för massdiskriminering för ett visst isotopförhållande i prov, tillsats respektive blandning. Massdiskriminering beror på att instrumentet inte återger det verkliga isotopförhållandet perfekt.  $K$ -faktorerna beräknas genom användning av certifierade isotopiska referensmaterial enligt

$$K = K_0 + K_{bias} \quad \text{där } K_0 = \frac{R_{certifierad}}{R_{uppmätt}} \quad (2)$$

och där  $K_0$  är korrektionen för massdiskriminering vid tiden 0.  $K_{bias}$  är ett systematiskt fel som uppkommer så fort en  $K$ -faktor används för att korrigera ett isotopförhållande som uppmätts vid en annan tid.  $K_{bias}$  kan även inkludera andra möjliga systematiska felkällor, t.ex. korrektion för detektorns dödtid (för elektronmultiplikatorer) och bakgrundskorrektion.  $R_{certifierad}$  är ett certifierat isotopförhållande och  $R_{uppmätt}$  är det uppmätta isotopförhållande för samma material. I experiment, där mätningarna baseras på ICP-MS varierar massfraktioneringen med tiden vilket innebär att isotopförhållandena (Ekvation (1)) måste korrigeras individuellt för massdiskriminering.

Referensmaterial där en speciell isotop finns i anrikad form (krav för att IDMS ska fungera) och med certifierad sammansättning är sällsynta. Tillgången på anrikat material är däremot god och i praktiken kan tillsatsen karaktäriseras genom ett andra IDMS-experiment där man utgår från ett referensmaterial

med naturlig certifierad isotopsammansättning (kalibreringsmaterial) och koncentration  $c_z$  (t.ex. en lösning av ett rent metalliskt material). Blandningen i detta andra experiment betecknas  $b'$  och det matematiska uttrycket för  $c_z$  är:

$$c_z = c_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{z1} \cdot R_{z1})}{\sum_i (K_{y1} \cdot R_{y1})} \quad (3)$$

Här är  $m_z$  massan av ett kalibreringsmaterial med naturlig isotopsammansättning;  $m'_y$  är massan of den anrikade tillsatsen,  $K'_b$ ,  $R'_b$ ,  $K_{z1}$  och  $R_{z1}$  är  $K$ -faktorer och isotopförhållanden för blandning  $b'$  respektive referensmaterialet. Index  $z$  betecknar alltså kalibreringsmaterialet och utgör grunden för hela bestämningen. Ekvation (1) och (3) är likartade och  $c_y$  kan elimineras genom att dividera (1) med (3):

$$\frac{c_x}{c_z} = \frac{c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{x1} \cdot R_{x1})}{\sum_i (K_{y1} \cdot R_{y1})}}{c_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{z1} \cdot R_{z1})}{\sum_i (K_{y1} \cdot R_{y1})}} \quad (4)$$

Efter förenkling och införande av en term för en fullständig blankbestämning får man

$$c_x = c_z \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{m_z}{m'_y} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}}{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b} \cdot \frac{\sum_i (K_{x1} \cdot R_{x1})}{\sum_i (K_{z1} \cdot R_{z1})} - c_{blank} \quad (5)$$

De två IDMS-försöken kombineras i tiden vilket har mättekniska fördelar. Ekvation (5) är det sökta slututtrycket. Index 1-4 för de olika isotopförhållandena svarar i detta exempel mot:  $R_1 = n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ ;  $R_2 = n(^{206}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ ;  $R_3 = n(^{207}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ ;  $R_4 = n(^{204}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ . De olika storheterna summeras i Tabell A.7.1.

### A.7.2 Steg 1: Specifikation av mätstorheten

Tabell A.7.2 sammanfattar de fyra stegen som ingår i mätrutinen. För den aktuella bestämningen av bly i vatten bereddes fyra blandningar av vardera  $b'$ , (kalibreringsmaterial + tillsats), och  $b$  (prov + tillsats). Detta ger totalt 4 värden för  $c_x$ . Slutresultatet kommer att utgöras av medelvärdet för de fyra bestämningarna.

Storhet	Beskrivning
$c_z$	koncentration av grundämnet i kalibreringsmaterial med naturlig isotopsammansättning [ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ eller $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ]*
$c_x$	koncentration av grundämnet i provmaterial x med naturlig isotopsammansättning [ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ eller $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ]*
$c_y$	koncentration av grundämnet i kalibreringsmaterial med anrikad isotopsammansättning [ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ eller $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ]*
$m_x$	Massa prov i blandning b
$m_y$	Massa anrikad tillsats i blandning b
$m'_y$	Massa anrikad tillsats i blandning b'
$m_z$	Massa kalibreringsmaterial med naturlig isotopsammansättning i blandning b'
$R_b$	Uppmätt isotopförhållande $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ i blandning b
$R'_b$	Uppmätt isotopförhållande $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ i blandning b'
$R_{x1}$	Uppmätt isotopförhållande för anrikad isotop mot referensisotop i provet
$R_{y1}$	Uppmätt förhållande för anrikad isotop mot referensisotop i tillsatsen
$R_{z1}$	Uppmätt förhållande för anrikad isotop mot referensisotop i kalibreringsmaterial med naturlig isotopsammansättning
$K_b$	Korrektion för massdiskriminering hos $R_b$
$K'_b$	Korrektion för massdiskriminering hos $R'_b$
$K_{y1}$	Korrektion för massdiskriminering hos $R_{y1}$
$K_{zi}$	Korrektion för massdiskriminering hos $R_{zi}$
$K_{xi}$	Korrektion för massdiskriminering hos $R_{xi}$
$R_{zi}$	Möjliga isotopförhållanden i kalibreringsmaterialet med naturlig isotopsammansättning, $R_{z1}$ , $R_{z2}$ etc.
$R_{xi}$	Möjliga isotopförhållanden i provet, $R_{x1}$ , $R_{x2}$ etc.
$c_{\text{blank}}$	koncentration av grundämnet från den fullständiga blankbestämningen [ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ eller $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ]*

\* Enheter för koncentrationer specificeras alltid i texten. Se även T. Cvitaš, Metrologia 1996, 33, 35-39.

Moment	Beskrivning
1	Beredning av kalibreringsmaterial
2	Beredning av blandningar b' och b
3	Mätning av isotopförhållanden
4	Beräkning av koncentrationen av Pb i provet, $c_x$
5	Uppskattning av mätosäkerheten $u_c(c_x)$

#### Beräkning av molmassan för bly

Bly är ett grundämne med relativt stor naturlig variation i sin isotopsammansättning. Det innebär att molmassan  $M$  för kalibreringsmaterialet måste fastställas eftersom den påverkar koncentrationen  $c_z$  (ANM. Gäller endast i de fall  $c_z$  inte är deklarerad i  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Molmassan,  $M(E)$ , för ett grundämne E,

har samma numeriska värde som dess atomvikt  $A_r(E)$ . Atomvikter beräknas utifrån det allmänna uttrycket

$$A_r(E) = \frac{\sum_{i=1}^p R_i M(^iE)}{\sum_{i=1}^p R_i} \quad (6)$$

där  $R_i$  är möjliga sanna (nominellt sanna) isotopförhållanden för grundämnet E och  $M(^iE)$  är dess nuklidmassor. Observera att isotopförhållandena i Ekvation (6) skall presenteras med sina absoluta värden d.v.s. de skall vara korrigerade för massdiskriminering. I beräkningarna används värden för nuklidmassor hämtade från sammanställningen av G. Audi och A.H. Wapstra i Nuclear Physics, A565 (1993). Isotopförhållandena  $R_{zi}$  och  $K_0$ -faktorerna,  $K_0(zi)$ , bestämdes i experimentet (Tabell A.7.8). Med användning av lämpliga index och insättning av värden fick man i ett försök

$$M(\text{Pb, kalib.1}) = \frac{\sum_{i=1}^p K_{zi} R_{zi} M_z(^iE)}{\sum_{i=1}^p K_{zi} R_{zi}} = 207.2104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (7)$$

#### Bestämning av $K$ -faktorer och isotopförhållanden

Vid korrektion för massdiskriminering används en korrektionsfaktor,  $K$  (Ekvation (2)).  $K_0$ -faktorn kan beräknas genom användning av ett referensmaterial certifierat för isotopsammansättning. I detta exempel användes NIST SRM 981 för att kontrollera möjliga förändringar i  $K_0$ -faktorn.  $K_0$ -faktorn bestäms före och efter det isotopförhållande som ska korrigeras. En typisk sekvens av mätningar är: 1. (Blank), 2. (NIST SRM 981), 3. (Blank), 4. (Blandning 1), 5. (Blank), 6. (NIST SRM 981), 7. (Blank), 8. (Prov), o.s.v.

Blankmätningarna syftar inte enbart till blankkorrektion, utan används också för att kontrollera minneseffekter. Mätningar på en ny lösning påbörjas inte förrän signalen från en blanklösning är stabil och på normal nivå. Samtliga prov, blandningar, tillsatser och kalibreringslösningar späds till en lämplig haltnivå före mätning. Resultaten från mätningarna, de beräknade  $K_0$ -faktorerna och  $K_{\text{bias}}$  summeras i Tabell A.7.8.

#### Beredning av primär kalibreringslösning och beräkning av koncentrationen $c_z$

Två kalibreringslösningar bereddes från två olika bitar (samma ursprungsmaterial) av metalliskt bly vars renhet angavs till  $w=99.999$  vikts%. Blybitarna löstes i ca 10 mL 1:3 w/w  $\text{HNO}_3$ -vatten under försiktig uppvärmning och späddes därefter ytterligare. Exempel på mätvärden ges nedan: 0.36544 g bly,  $m_1$ , löstes och späddes till  $d_1=196.14$  g med 0.5M  $\text{HNO}_3$ . Denna lösning benämns *Kalib. 1*. En mer utspädd lösning behövs och  $m_2=1.0292$  g av *Kalib. 1*, späddes till massan  $d_2=99.931$  g med 0.5 M  $\text{HNO}_3$ . Denna lösning benämns *Kalib. 2*. Koncentrationen av bly i *Kalib. 2*,  $c_z$ , beräknas enligt Ekvation (8)

$$c_z = \frac{m_2}{d_2} \cdot \frac{m_1 \cdot w}{d_1} \cdot \frac{1}{M(\text{Pb, Kalib.1})} = 9.2605 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} = 0.092605 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \quad (8)$$

*Beredning av blandningar*

Lösningen med anrikat bly (tillsatsen) innehåller ungefär 20  $\mu\text{g Pb}$  per g lösning vilket är ungefär lika mycket som bedömts finnas i vattenprovet. I Tabell A.7.3 redovisas vägningsdata för två av blandningarna i detta exempel.

**Tabell A.7.3. Exempel på vägningsdata för två av blandningarna i detta exempel.**

	Blandning			
	b		b'	
Lösning	Tillsats	Prov	Tillsats	Kalibr 2
Instorhet	$m_y$	$m_x$	$m'_y$	$m_z$
Enhet (g)	1.1360	1.0440	1.0654	1.1029

*Bestämning av blanken  $c_0$* 

I det aktuella exemplet bestämdes blanken genom extern kalibrering. Enbart de renaste reagenser användes i försöket och de uppmätta blankarna var i samtliga fall under instrumentets detektionsgräns. Värdet för blanken  $c_0$  bestämdes till  $4.5 \cdot 10^{-7} \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  med standardosäkerhet  $4.0 \cdot 10^{-7} \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  som Kategori A. En mer omfattande blankbestämning är baserad på IDMS-försök där tillsats av anrikad isotop görs till lösningsmedlen på samma sätt som för provet. P.g.a. svårigheterna att mäta extrema isotopförhållanden bra med ICP-MS bedömdes detta inte vara tillförlitligt.

*Beräkning av provets koncentration  $c_x$* 

Insättning av de uppmätta och beräknade värdena (se Tabell A.7.8) i Ekvationerna (2) och (5) ger  $c_x = 0.0537377 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ . Resultat från samtliga fyra replikat redovisas i Tabell A.7.4.

**Tabell A.7.4. Resultat från fyra IDMS försök.**

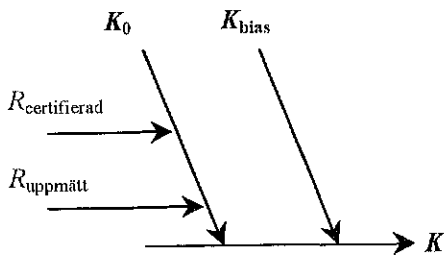
	$c_x (\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$
Replikat 1 (vårt exempel)	0.0537377
Replikat 2	0.0536208
Replikat 3	0.0536101
Replikat 4	0.0538223
Medelvärde:	0.05370
Experimental standardavvikelse ( $s$ ):	0.00011

**A.7.3 Steg 2-3: Identifiering och kvantifiering av osäkerhetskomponenter***Strategi för osäkerhetsberäkningen*

Om Ekvationerna (2), (6) och (7) inkluderas i IDMS-ekvationen (5), blir slututtrycket besvärligt att hantera p.g.a. de många storheterna. Arbetet underlättas genom att beräkna värden och osäkerheter för  $K_0$ -faktorer och kalibreringslösningens koncentration separat och därefter sätta in dem i (5). I detta fall har förenklingarna ingen inverkan på den sammanlagda osäkerhet för  $c_x$  som betecknas  $u_c(c_x)$ . Beräkningarna av  $u_c(c_x)$  illustreras med värden från en av bestämningarna beskrivna i A.7.2 och utförs på dator i ett kalkylark (se bilaga E).

*Osäkerhet för  $K$ -faktorer*

Ett ishikawadiagram för osäkerhetskomponenterna som påverkar  $K$ -faktorerna visas nedan.

i) Osäkerhet för  $K_0$ 

Korrektionsfaktorer  $K$  beräknas enligt Ekvation (2) och exemplifieras med värdena för  $K_{x1}$  vilket ger:

$$K_0(x1) = \frac{R_{certifierad}}{R_{uppmätt}} = \frac{2.1681}{2.1699} = 0.9992 \quad (9)$$

För att beräkna osäkerhet för  $K_0$  tittar vi först på certifikatet som anger att isotopförhållandet 2.1681 har en osäkerhet på 0.0008 baserat på ett 95% konfidensintervall. Omräkning till motsvarande standardosäkerhet fås genom att dividera med 2. Detta resulterar i  $u(R_{certifierad})=0.0004$ . Det uppmätta isotopförhållandet,  $R_{uppmätt} = n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ , hade en relativ standardosäkerhet på 0.25%. Den sammanlagda osäkerheten för  $K$ -faktorn, kan beräknas enligt Avsnitt 8.2.6. på följande sätt:

$$\frac{u_c(K_0(x1))}{K_0(x1)} = \sqrt{\left(\frac{0.0004}{2.1681}\right)^2 + 0.0025^2} = 0.002507 \quad (10)$$

I det här fallet utgör osäkerheten för de certifierade isotopförhållandena ett försumbart bidrag och nedan används enbart osäkerheten för de uppmätta förhållanden,  $R_{uppmätt}$ , i beräkningen av osäkerheter för  $K_0$ .

Osäkerhet för  $K_{bias}$ 

Denna faktor införs för att ta hänsyn till möjliga variationer i massdiskrimineringsfaktorn. Som kan ses i ishikawadiagrammet ovan, och i Ekvation (2), finns ett fel associerat med varje  $K$ -faktor. Storleken på dessa är i vårt exempel okända och deras nominella värden sätts till 0. Däremot finns en osäkerhet förknippad med varje systematiskt fel och sådana måste beaktas då den sammanlagda mätosäkerheten beräknas. I princip skulle ett sådant här bidrag hanteras som visas i Ekvation (11), med utdrag från Ekvation (5) och parametrarna  $K_{y1}$  och  $R_{y1}$

$$c_x = \dots \cdot \frac{[K_0(y1) + K_{bias}(y1)] \cdot R_{y1} - \dots}{\dots} \cdot \dots \quad (11)$$

Värdet för samliga systematiska bidrag,  $K_{bias}(x_i, y_i, z_i)$  sätts till  $0 \pm 0.001$  och är baserade på långvarig erfarenhet från denna typ av mätningar. De redovisas inte i detalj i Tabellerna 5 och 8 samt i Ekvation 5, men ingår i osäkerhetsberäkningarna.

## Osäkerhet för invägda massor

Samtliga vägningar utfördes av specialister med kalibrerade vikter och en speciell instrumentering (komparator). Varje rapporterad massa är resultatet av en vägningsrutin som upprepats sex gånger. Värdena korrigeras för luftens uppträck medan korrekationer för stoikiometri och renhet inte tillämpades

i detta exempel. De osäkerheter för massor som specialisterna rapporterade behandlades som standardosäkerheter och redovisas i Tabell A.7.8.

Osäkerhet för blyhalten i den primära kalibreringslösningen,  $u_c(c_z)$

i) Beräkning av osäkerhet för atomvikten hos bly

Först beräknas den sammanlagda osäkerheten för molmassan hos bly i kalibreringslösningen *Kalib 1*. Följande storheter är kända eller har beräknats (Tabell A.7.5):

Storhet	Värde	Standardosäkerhet $u(x_i)$	Kategori av osäkerhet
$K_{\text{bias}}(z_i)$	0	0.001	B
$R_{z1}$	2.1429	0.0054	A
$K_0(z1)$	0.9989	0.0025	A
$K_0(z3)$	0.9993	0.0035	A
$K_0(z4)$	1.0002	0.0060	A
$R_{z2}$	1	0	A
$R_{z3}$	0.9147	0.0032	A
$R_{z4}$	0.05870	0.00035	A
$M_1$	207.976636	0.000003	B
$M_2$	205.974449	0.000003	B
$M_3$	206.975880	0.000003	B
$M_4$	203.973028	0.000003	B

Beräkningarna sker utgående från Ekvation (7):

$$M(\text{Pb}, \text{Kalib1}) = \frac{K_{z1} \cdot R_{z1} \cdot M_1 + K_{z2} \cdot R_{z2} \cdot M_2 + K_{z3} \cdot R_{z3} \cdot M_3 + K_{z4} \cdot R_{z4} \cdot M_4}{K_{z1} \cdot R_{z1} + K_{z2} \cdot R_{z2} + K_{z3} \cdot R_{z3} + K_{z4} \cdot R_{z4}} \quad (16)$$

Den sammanlagda standardosäkerheten för molmassan hos bly beräknas med ett kalkylark enligt Bilaga E. Varje isotopförhållande och  $K_0$ -faktorer mättes 8 gånger. Resultatet blev  $M(\text{Pb}, \text{Kalib 1}) = (207.2103, u_c(M) = 0.0010) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

ii) Beräkning av sammanlagd standardosäkerhet för bestämningen av  $c_z$

Vid beräkningen av osäkerheten för kalibreringslösningens koncentration utgår vi från Ekvation (8) och informationen från avsnitt A.7.2. Osäkerheter för vägningar tas från certifikat. I Tabell A.7.6 redovisas alla värden som behövs för beräkningar med Ekvation (8).

Koncentrationen  $c_z$  och dess sammanlagda standardosäkerhet blir därmed:

$$c_z = 0.092606; u_c(c_z) = 0.000028 (\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}).$$

Storhet	Värde	Standardosäkerhet	Enhet
Massa bly, $m_1$	0.36544	0.00005	g
Total massa spädning, $d_1$	196.14	0.03	g
Alikvot av spädning 1, $m_2$	1.0292	0.0002	g
Total massa spädning, $d_2$	99.931	0.01	g
Renhet för blymaterialet, $w$	0.99999	0.000005	
Molmassa för Pb i kalibreringslösningen, $M$	207.2104	0.0010	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

#### A.7.4 Beräkning av sammanlagd standardosäkerhet $u_c(c_x)$

I beräkningen av  $u_c(c_x)$ , för replikat 1 från Ekvation (5). Kalkylark enligt bilaga E används men är stort att visas här. Osäkerhetsbudgeten för replikat 1 är representativ för mätförloppet. Samtliga värden och standardosäkerheter samt den sammanlagda standardosäkerheten för  $c_x$  ( $0.00018 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) redovisas i Tabell A.7.8. Som nämndes inledningsvis utförs fyra oberoende försök. Tabell A.7.7 redovisar medelvärde och standardavvikelse för de fyra replikaten. Underlaget hämtas från Tabellerna A.7.4 och A.7.8.

Replikat 1		Medelvärdet för replikat 1-4	
$c_x =$	0.05374	$c_x =$	0.05370
$u_c(c_x) =$	0.00018	$s =$	0.00010*
			$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$

\*Värdet är en experimental standardosäkerhet och inte medelvärdets standardavvikelse.

I praktiken är det aldrig möjligt att ha fullständig statistisk kontroll på mätningarna. Det skulle kräva obegränsade resurser och tid. Ett bra sätt att kontrollera om man försummat någon Kategori A osäkerhet är att jämföra dess andel av den sammanlagda standardosäkerheten (se Tabell A.7.8), som i det här fallet utgör 92.2% av  $0.00041 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ , med den experimentella standardavvikelsen för de fyra replikaten ( $0.00010 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ); se Tabell A.7.7. Det lägre värdet för de fyra replikaten tyder på att man inte underskattat osäkerheten och att det inte är nödvändigt att utöka den matematiska modellen med fler osäkerhetsbidrag av Kategori A, t.ex. från beredningen av blandningarna. Det kan dock fortfarande finnas ett systematiskt fel i beredningen men som i detta exempel bedömts som försumbart.

#### Presentation av resultatet

$$c_x = (0.05374 \pm 0.00036) \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$$

Den angivna osäkerheten är en utvidgad mätosäkerhet  $U$  beräknad med en täckningsfaktor  $k=2$ .

Tabell A.7.8. Osäkerhetsbudget för replikat 1 i IDMS-bestämningen.						
Storhet	Kategori av osäkerhet	Värde	Experimentell <sup>a</sup> osäkerhet	Andel av $u_c$ (%)	Slutlig <sup>b</sup> osäkerhet	Andel av $u_c$ (%)
$\Sigma K_{bias}$	B	0	0.001 <sup>c</sup>	7.2	0.001 <sup>c</sup>	37.6
$c_z$	B	0.092605	0.000028	0.2	0.000028	0.8
$K_0(b)$	A	0.9987	0.0025	14.4	0.00088	9.5
$K_0(b')$	A	0.9983	0.0025	18.3	0.00088	11.9
$K_0(x1)$	A	0.9992	0.0025	4.3	0.00088	2.8
$K_0(x3)$	A	1.0004	0.0035	1	0.0012	0.6
$K_0(x4)$	A	1.001	0.006	0	0.0021	0
$K_0(y1)$	A	0.9999	0.0025	0	0.00088	0
$K_0(z1)$	A	0.9989	0.0025	6.6	0.00088	4.3
$K_0(z3)$	A	0.9993	0.0035	1	0.0012	0.6
$K_0(z4)$	A	1.0002	0.006	0	0.0021	0
$m_x$	B	1.0440	0.0002	0.1	0.0002	0.3
$m_{y1}$	B	1.1360	0.0002	0.1	0.0002	0.3
$m_{y2}$	B	1.0654	0.0002	0.1	0.0002	0.3
$m_z$	B	1.1029	0.0002	0.1	0.0002	0.3
$R_b$	A	0.29360	0.00073	14.2	0.00026 <sup>d</sup>	9.5
$R'_b$	A	0.5050	0.0013	19.3	0.00046	12.7
$R_{x1}$	A	2.1402	0.0054	4.4	0.0019	2.9
$R_{x2}$	Konstant	1	0		0	
$R_{x3}$	A	0.9142	0.0032	1	0.0011	0.6
$R_{x4}$	A	0.05901	0.00035	0	0.00012	0
$R_{y1}$	A	0.00064	0.00004	0	0.000014	0
$R_{z1}$	A	2.1429	0.0054	6.7	0.0019	4.4
$R_{z2}$	Konstant	1	0		0	
$R_{z3}$	A	0.9147	0.0032	1	0.0011	0.6
$R_{z4}$	A	0.05870	0.00035	0	0.00012	0
$c_{Blank}$	B	$4.5 \cdot 10^{-7}$	$4.0 \cdot 10^{-7}$	0	$2.0 \cdot 10^{-7}$	0
$C_x$		<b>0.05374</b>	<b>0.00041</b>		<b>0.00018</b>	
			$\Sigma A_{bidrag} =$	92.2	$\Sigma A_{bidrag} =$	60.4
			$\Sigma B_{bidrag} =$	7.8	$\Sigma B_{bidrag} =$	39.6

<sup>a</sup> Beräknad utan hänsyn till antal mätningar.

<sup>b</sup> Beräknad med hänsyn till antal mätningar. I detta exempel mättes alla Kategori A osäkerheter 8 gånger varför deras standardosäkerheter har dividerats med  $\sqrt{8}$ .

<sup>c</sup> Värde för ett enstaka  $K_{bias}$ . Parametern  $\Sigma K_{bias}$  används istället för de olika  $K_{bias}(x_i, y_i, z_i)$  som alla har samma värde ( $0 \pm 0.001$ ).

<sup>d</sup>  $R_B$  mättes åtta gånger per blandning d.v.s. totalt erhöles 32 observationer. I de fall då ingen signifikant skillnad mellan blandningarna, kan alla 32 värdena utnyttjas i modellen. Det kan dock vara mycket tidskrävande och görs inte här eftersom inverkan på mätosäkerheten inte är nämnvärd.



## Bilaga B - Definitioner

### Allmänt

#### B.1. Mätnoggrannhet

Grad av överensstämmelse mellan mätresultat och sant värde på mätstorheten [H4, 3.5].

ANM. 1. "Noggrannhet" är ett kvalitativt begrepp.

ANM. 2. Termen "precision" ska inte användas för "noggrannhet".

#### B.2. Precision

Grad av överensstämmelse mellan oberoende provningsresultat erhållna under givna förhållanden [H5, del 1, 3.14].

ANM.1. Precision beror enbart på slumpmässiga fels fördelning och hänför sig inte till det sanna eller det specificerade värdet.

ANM.2. Precisionsmättet uttrycks i allmänhet som imprecision och beräknas som en standardavvikelse för provningsresultaten. Lägre precision återspeglas av en större standardavvikelse.

ANM.3. "Oberoende provningsresultat" innebär resultat som erhållits på ett sådant sätt att de är opåverkade av varje tidigare resultat på samma eller liknande provningsföremål. Kvantitativa precisionsmått är strängt beroende av de givna förhållandena. Repeterbarhets- och reproducerbarhetsförhållanden är exempel på extrema givna förhållanden.

#### B.3. Sant (storhets)värde

Värde som stämmer med en given särskild storhets definition [H4, 1.19].

ANM. 1. Detta är ett värde som skulle erhållas vid en perfekt mätning.

ANM. 2. I praktiken är sanna värden av naturen omöjliga att bestämma exakt.

#### B.4. Konventionellt sant (storhets)värde

Värde som tillskrivs en särskild storhet och som är accepterat, ibland genom konvention, att vara tillräckligt noggrant för ett givet ändamål [H4, 1.20].

### EXEMPEL

a) På en given plats kan det storhetsvärde som tillskrivits en referensnormal tas som konventionellt sant värde på den storhet som förverkligas genom normalen.

b) Det rekommenderade CODATA-värdet (1986) på Avogadros konstant,  $N_A$ :  $6.022\ 136\ 7 \cdot 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$ .

ANM.1. Gäller engelskt språkbruk: "Konventionellt sant värde" kallas ibland *åsatt värde*, *bästa uppskattning* av värdet, *konventionellt värde* eller *referensvärde*.

ANM.2. Ofta används flera mätresultat av en storhet för fastställelse av ett konventionellt sant värde.

#### B.5. Influensstorhet

Storhet som inte är mätstorheten men som ändå påverkar mätresultatet [H4, 2.7].

### EXEMPEL

1. Temperaturen hos en mikrometer som används för mätning av längd;
2. Frekvensen vid mätning av amplituden hos en elektrisk växelspanning;
3. Bilirubinkoncentration vid mätning av hemoglobinkoncentration i ett prov av mänsklig blodplasma.

### Mätning

#### B.6. Mätstorhet

Särskild storhet som är mål för *mätning* [H4, 2.6].

### EXEMPEL

1. Ångtrycket hos ett visst vattenprov vid 20 °C.

ANM. Specifikationen av en mätstorhet kan kräva uppgifter om storheter som tid, temperatur och tryck.

### B.7. Mätning

Följd av åtgärder med syfte att bestämma ett storhetsvärde [H4, 2.1].

### B.8. Mätrutin

i detalj beskriven serie av åtgärder som används vid genomförande av specifika mätningar enligt given metod [H4, 2.5].

ANM. En mätrutin registreras vanligen i ett dokument som brukar kallas **metodbeskrivning**. Dokumentet skall vara tillräckligt detaljerat för att en operatör skall kunna genomföra en mätning utan ytterligare information.

### B.9. Mätmetod

Allmänt beskriven logisk följd av åtgärder som används vid genomförande av mätningar [H4, 2.4].

ANM. Mätmetoder kan karaktäriseras på olika sätt såsom:

- substitutionsmetod
- differensmetod
- nollmetod

### B.10. Mätresultat

Vid mätning erhållet värde som tillskrivs en mätstorhet [H4, 3.1].

ANM. 1 När ett mätresultat redovisas bör man klargöras huruvida det avser

- visningen
- det okorrigerade resultatet
- det korrigerade resultatet

samt huruvida det är fråga om ett medelvärde av flera observationer.

ANM. 2 En fullständig redovisning av ett mätresultat innehåller uppgift om mätosäkerheten.

## Osäkerhet

### B.11. (Mät)osäkerhet

Parameter som är förbunden med mätresultatet och som kännetecknar spridningen av värden som rimligen kan tillskrivas mätstorheten [H4, 3.9].

ANM. 1 Parametern kan exempelvis vara en standardavvikelse (eller en given multipel därav), eller halva bredden av ett intervall som motsvarar en viss angiven konfidensnivå.

ANM. 2 Mätosäkerhet omfattar i allmänhet många komponenter. Dessa kännetecknas av sina standardavvikelser skattade från en serie mätningar eller från antagna sannolikhetsfördelningar som grundas på erfarenhet eller annan information.

ANM. 3 Man förutsätter att mätresultatet är den bästa uppskattningen av mätstorhetens värde och att alla osäkerhetskomponenter, inklusive dem som beror på systematiska effekter (t. ex. sådana som är förbundna med korrekationer och referensnormaler), bidrar till spridningen.

### B.12. Spårbarhet

"egenskap hos ett mätresultat eller hos värdet på en normal varigenom det kan relateras till angivna referenser, vanligen nationella eller internationella normaler, genom en obruten kedja av jämförelser som alla har angivna osäkerheter" [H4, 6.10].

### B.13. Standardosäkerhet

$u(x_i)$  osäkerhet för ett mätresultat uttryckt som en standardavvikelse [H2, 2.3.1].

### B.14 Sammanlagd standardosäkerhet\*

$u_c(y)$  standardosäkerhet för ett mätresultat när resultatet erhålls från värdena på ett antal andra storheter, lika med den positiva kvadratroten ur en summa av termer, där termerna är varianserna eller kovarianserna av dessa andra storheter viktade efter hur mätresultaten varierar med dessa storheter [H2, 2.3.4].

### B.15. Utvidgad osäkerhet†

$U$  Storhet definierande ett intervall kring mätresultatet som kan förväntas omsluta en stor andel av den fördelning av värden som rimligen skulle kunna tillskrivas mätstorheten [H2, 2.3.5].

ANM. 1 Andelen kan ses som täcknings-sannolikheten eller konfidensnivån för intervallet.

\* Benämningen "kombinerad" (efter engelskans combined) förekommer i vissa svenska dokument.

† Benämningen "expanderad" (efter engelskans expanded) förekommer i vissa svenska dokument.

ANM. 2 Att förena en specifik konfidensnivå med intervallet som definieras av den utvidgade osäkerheten kräver klargjorda eller underförstådda antaganden om sannolikhetsfördelningen som utmärks av mätresultatet och dess sammanlagda standardosäkerhet. Den konfidensnivå som kan tillskrivas detta intervall kan bara vara känt i den omfattning som sådana antaganden kan styrkas.

ANM. 3 En utvidgad osäkerhet  $U$  beräknas från en sammanlagd standardosäkerhet  $u_c$  och en täckningsfaktor  $k$  enligt

$$U = k \cdot u_c$$

### B.16. Täckningsfaktor

$k$  numerisk faktor använd som en multiplikator av den sammanlagda standardosäkerheten för att få en utvidgad osäkerhet [H2, 2.3.6].

ANM. En täckningsfaktor är vanligen i intervallet 2 till 3.

**B.17. Kategori A utvärdering (av osäkerhet):** utvärderingsmetod för osäkerhet baserad på statistisk analys av serier med observationer [H2, 2.3.2].

**B.18. Kategori B utvärdering (av osäkerhet)** utvärderingsmetod för osäkerhet baserad på andra sätt än statistisk analys av serier med observationer [H2, 2.3.3].

### B.19. (Mät)fel

Mätresultat minus sant värde på mätstorheten [H4, 3.10].

ANM. 1 Eftersom något sant värde ej kan bestämmas, används i praktiken ett konventionellt sant värde.

### B.20. Slumpmässigt fel<sup>§</sup>

Mätresultat minus medelvärdet från ett oändligt antal mätningar av samma mätstorhet genomförda under repeterbarhetsbetingelser [H4, 3.13].

ANM. 1 Slumpmässigt fel är lika med fel minus systematiskt fel.

ANM. 2 Eftersom endast ett ändligt antal mätningar kan göras, kan endast en skattning av det tillfälliga felet erhållas.

ANM. 3 Det är inte möjligt att korrigera för slumpmässig variation.\*\*

### B.21. Systematiskt fel

Medelvärde som skulle resultera från ett oändligt antal mätningar av samma mätstorhet genomförda under repeterbarhetsbetingelser minus ett sant värde på mätstorheten [H4, 3.14].

ANM. 1 Systematiskt fel är lika med fel minus slumpmässigt fel.

ANM. 2 Liksom sanna värden, kan systematiska fel och deras orsaker inte vara till fullo kända.

### Statistiska uttryck

#### B.22. Aritmetiskt medelvärde

$\bar{x}$  aritmetiskt medelvärde för ett prov av  $n$  resultat.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

#### B.23. Provet standardavvikelse

$s$  en skattning av populationens standardavvikelse  $\sigma$  från ett prov på  $n$  resultat.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

#### B.24. Medelvärdets standardavvikelse

$s_x^-$  Standardavvikelsen hos medelvärdet  $\bar{x}$  i  $n$  prov tagna från en population given genom

$$s_x^- = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Uttrycken "standardfel" och "medelvärdets standardfel" har också använts för att beskriva samma storhet.

‡ Benämningen "typ" (efter engelskans type) förekommer i vissa svenska dokument.

§ Kallas även tillfälligt fel.

\*\* Anm. från Referens [H5].

**B.25. Relativ standardavvikelse (RSD)**

En uppskattning av populationens standardavvikelse från ett prov med  $n$  resultat dividerat med medelvärdet för detta prov. Uttrycks ofta i procent och kallas då variationskoefficient (CV).

$$RSD = \frac{s}{x}$$

## Bilaga C – Osäkerhetskällor i den analytiska processen

**C.1** Identifieringen av de möjliga osäkerhetskällorna\*\* i en analysrutin förenklas genom uppdelning av analysen i några allmänna steg:

1. Provtagning
2. Provberedning
3. Användning av certifierade referensmaterial
4. Instrumentkalibrering
5. Analys (dataanskaffning)
6. Databehandling
7. Presentation av resultat
8. Tolkning av resultat

**C.2.** Dessa steg kan delas upp ytterligare för att hitta fler bidrag till osäkerheten. Följande lista ger förslag på faktorer som bör beaktas:

- 1. Provtagning**
  - Homogenitet
  - Konsekvenser av provtagningsstrategin (t.ex. slumpmässig, slumpmässig stratifierad, proportionell etc.)
  - Inverkan av rörelser på provet under transport (speciellt m.a.p. densitet)
  - Provets aggregationstillstånd (fast, flytande, gasformigt)
  - Temperatur-, och tryckeffekter
  - Påverkar provtagningsprocessen sammansättningen? t.ex. olika grad av adsorption i provtagningsystem
- 2. Provberedning**
  - Homogenisering o/e effekter från uttag av delprover
  - Torkning
  - Malning
  - Upplösning
  - Extraktion
  - Kontamination
  - Derivatisering (kemiska effekter)
  - Spädningsfel
  - Förkoncentrering
  - Kontroll av spicerings effekter
- 3. Användning av certifierade referensmaterial (CRM)**
  - Osäkerheten för CRM
  - Skillnader i sammansättning mellan CRM och prov
- 4. Instrumentkalibrering**
  - Kalibreringsfel från användning av CRM
  - Osäkerhet för referensmaterial
  - Skillnader i sammansättning mellan prov och kalibrator
  - Instrumentprecision
- 5. Analys**
  - Minnes-, överföringseffekter
  - Operatörseffekter, t.ex. färgblindhet, parallaxfel, andra systematiska fel
  - Interferenser från matrix, reagens eller andra analyter
  - Reagensernas renhet
  - Inställning av instrumentparametrar, t.ex. på integratorer
  - Precision för upprepade analyser
- 6. Databehandling**
  - Medelvärdesbildning
  - Kontroll av avrundning och trunkering (avkortning)
  - Statistiska metoder
  - Processalgoritmer (modellanpassning, t.ex. minsta kvadratmetoden)
- 7. Presentation av resultat**
  - Slutresultat
  - Uppskattning av mätosäkerhet
  - Konfidensnivå
- 8. Tolkning av resultat**
  - Mot gränsvärden
  - Överensstämmelse med kravspecifikationer
  - Ändamålsenlighet (eng. fitness for purpose)

\*\* Avser främst steg 1-6.



## Bilaga D – Undersökning av osäkerhetskällor

### D.1. Inledning

Det är ofta nödvändigt att ta fram en förteckning på osäkerhetskällor för en analysmetod. För att försäkra sig om att man täcker in alla relevanta osäkerhetskällor och inte tar med samma källa flera gånger, bör arbetet struktureras. Ett möjligt angreppssätt bygger på en publicerad metod [8].

### D.2. Principer

Metoden består av två delar:

1. Identifiera de osäkerhetskällor som inverkar på resultatet och illustrera dessa grafiskt. I praktiken sker detta genom konstruktion av s.k. "ishikawa-" eller "fiskbensdiagram" (eng. "cause and effect diagram" [9]).
2. Förenkla diagrammet och ta bort dubblerade bidrag.

### D.3. Grafisk illustration

**D.3.1.** Diagrammet, som även kan liknas vid ett träd med stam, grenar och kvistar, konstrueras på följande sätt:

1. Skriv ner det matematiska uttrycket för mätstorheten. Låt denna utgöra stammen i diagrammet och uttryckets olika parametrar grenarna. Det är nästan alltid nödvändigt att direkt införa en gren som svarar mot en korrektion för metodfel (bias), t.ex. utbyte.
2. Gå igenom varje steg i analysmetoden för att hitta eventuella ytterligare osäkerhetskällor. Lägg till dessa som kvistar på grenarna. Ett exempel kan vara yttre förhållanden och matrixeffekter.
3. Fortsätt att bygg på kvistarna tills dess de motsvarande bidragen till den sammanlagda mätosäkerheten är försumbara.
4. Ta bort dubblerade bidrag och möblera vid behov om i diagrammet för bättre översyn av de olika bidragen och för att klargöra effekter som kan grupperas. I detta läget är det lämpligt att gruppera precisionsbidrag och låta dessa utgöra en separat gren.

**D.3.2.** Steg två i utvärderingen kräver en del extra arbete. Dubblering av bidrag är oundvikligt då olika källor behandlas i detalj var för sig. Det finns t.ex. för varje influensstorhet alltid ett

variationsbidrag från analys till analys som bidrar till metodens totala variation. De individuella bidragen ska då inte tas med om den totala variationen redan räknats in. Ett annat exempel rör fall då samma instrumentering används vid vägningar av material, varvid osäkerhetsbidraget från vågens kalibrering riskerar att överskattas. Med hänsyn till dessa aspekter erhålls ytterligare några riktlinjer för utvärderingen och finjusteringen av diagrammet.

1. Effekter som tar ut varandra ska avlägsnas. Vid t.ex. differensvägning påverkas de två vägningarna på samma sätt av vågens systematiska fel vid utslaget  $\Delta g$  och denna effekt ska alltså inte tas med.
2. Liknande effekter vid samma tidpunkt kan läggas samman till ett bidrag. Flera precisionsbidrag från individuella källor kan utgöra en egen gren i diagrammet. Viss försiktighet rekommenderas! Man kan bara kombinera sådana bidrag som finns med i varje enskild bestämning.
3. Det är vanligt att effekter ges beteckningar som är snarlika men som i realiteten anknyter till olika exempel på likartade mätningar. Sådana måste nog åtskiljas, t.ex. genom nya beteckningar innan utvärderingen fortsätter.

**D.3.3.** Utvärderingsförfarandet resulterar inte i ett entydigt diagram. I exemplet nedan kan exempelvis temperaturen betraktas ha antingen en direkt effekt på densiteten som ska bestämmas, eller ha en effekt på massan av materialet som inryms i det kärl som används. Detta är oväsentligt och förutsatt att alla betydelsefulla effekter finns med någonstans i diagrammet är metoden effektiv.

**D.3.4.** Då diagrammet är färdigt kan det vara lämpligt att åter betrakta det ursprungliga matematiska uttrycket och eventuellt komplettera detta med osäkerhetsbidrag som kommit fram vid utvärderingen.

### D.4. Exempel

**D.4.1.** Rutinen exemplifieras med en enkel densitetsbestämning. Densiteten för etanol  $d_{\text{EtOH}}$  bestäms genom vägning av en känd volym  $V$  i ett lämpligt kärl med massan  $m_1$  då det är tomt och massan  $m_2$  då det är fyllt med etanol.

Densiteten beräknas från

$$d_{EtOH} = (m_2 - m_1) / V$$

För att göra det enkelt begrävar vi studien till tre effekter: *i*) kalibrering av utrustning, *ii*) temperatur, *iii*) precisionen i varje bestämning. Figurerna D1-D3 illustrerar processen grafiskt.

**D.4.2.** Stammen i detta ishikawadiagram är mätstorheten  $d_{EtOH}$ . Grenarna utgörs av bidragande effekter (kan bestå av såväl resultat från bestämda mellanliggande mätningar och faktorer som miljöförhållanden och matriseffekter), här de tre bidragen  $V$ ,  $m_1$  och  $m_2$ . Till dessa kan det finnas ett antal bidrag effekter, illustrerade som kvistar på respektive gren. I vårt fall effekterna *i-iii* ovan. Alla dessa bidrag påverkar mätresultatet, oavsett om de är variabler eller konstanter. Varje osäkerhet i dessa individuella bidrag kommer att bidra till osäkerheten i slutresultatet.

**D.4.3.** Figur D1 visar ett möjligt diagram då samtliga effekter ovan lagts in enligt steg 1-3 i avsnitt D.3.1. I utvärderingen har man konstaterat

att det finns två temperatureffekter, tre precisionseffekter och tre kalibreringseffekter.

**D.4.4.** I Figur D2 har man grupperat ihop de olika bidragen som rör precision och temperatur, och låtit dessa utgöra egna grenar. Detta sker i enlighet med riktlinje 2 på föregående sida (samma effekt, samma tid).

**D.4.5.** En del mindre systematiska effekter ("övrigt") tar ut varandra och avlägsnas (Figur D3) i enlighet med regel 1 i D3.2.

**D.4.6.** Slutligen måste man skilja de återstående "kalibreringskvistarna" åt som två olika bidrag. Ett bidrag hör samman med den volumetriska bestämningen och det andra med möjlig icke-linearitet hos vågen. Detta görs genom att införa nya beteckningar i enlighet med riktlinje 3 på föregående sida.

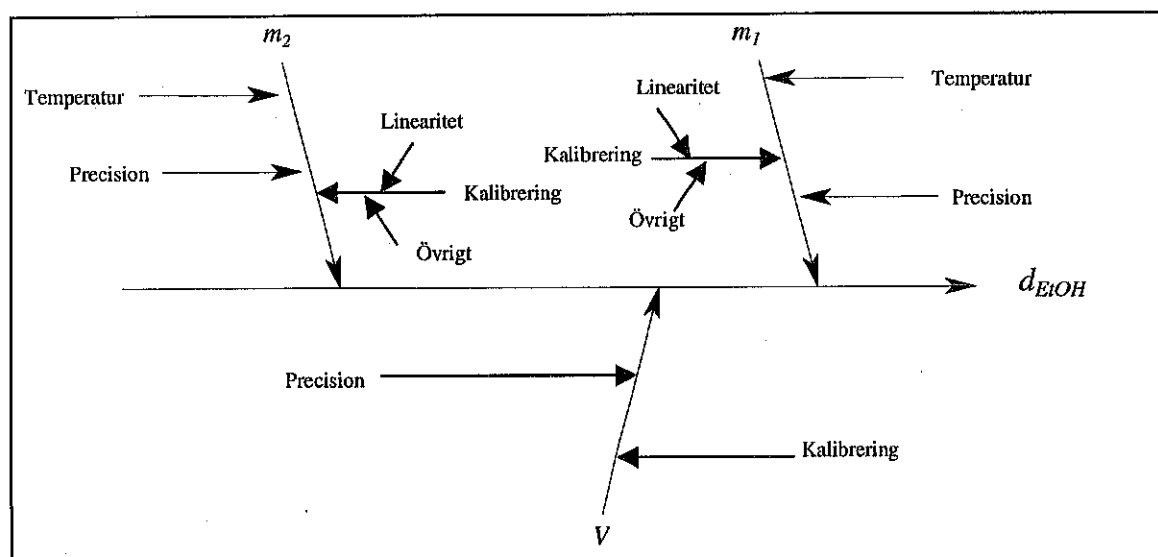


Fig. D1. Ursprunglig ishikawadiagram med alla identifierade osäkerhetskällor.

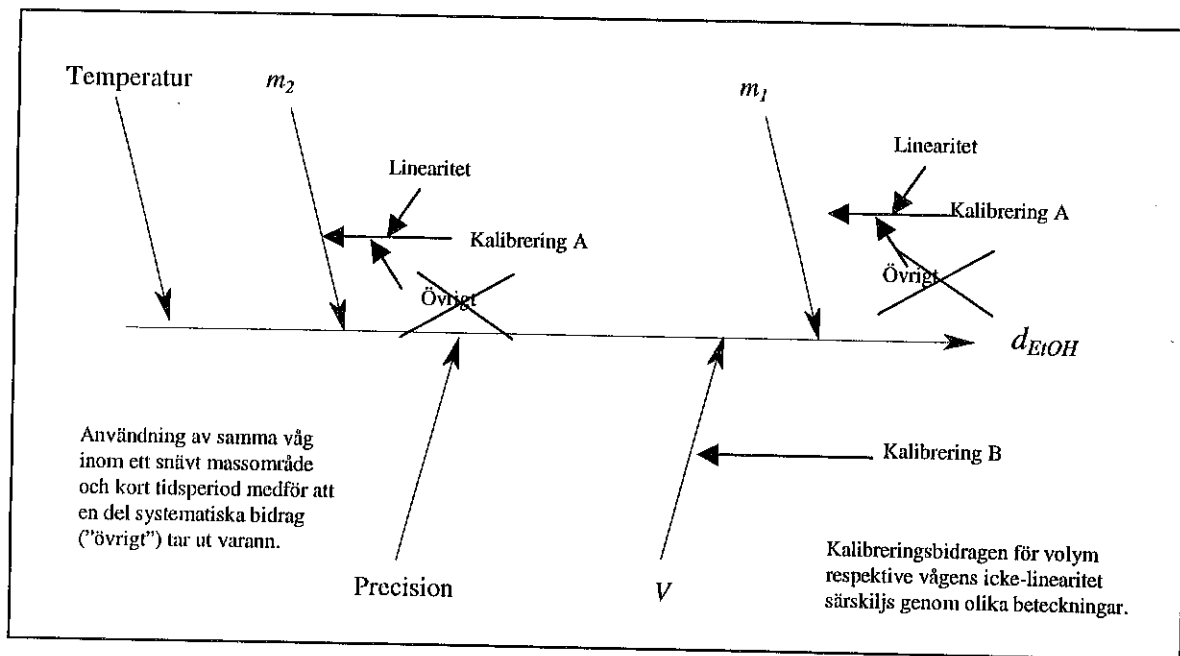
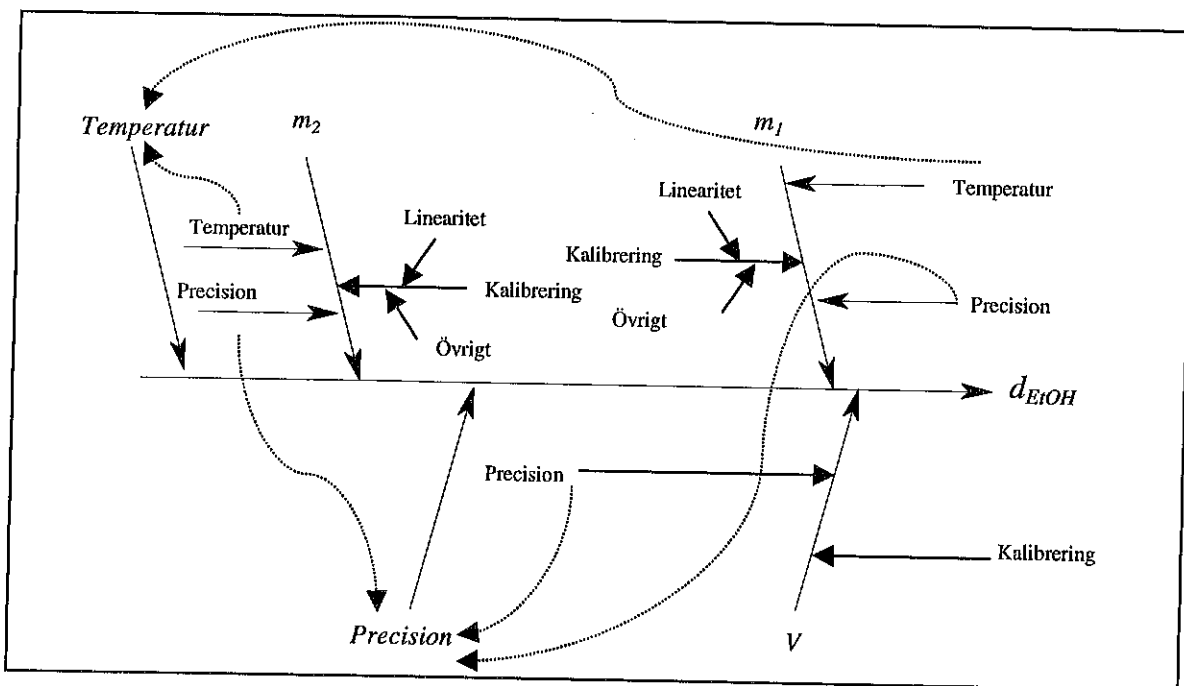


Fig. D2-D3. Ishikawadiagrammet efter kombination av liknande effekter (ovan) och efter förenkling och borttagning av dubblade bidrag (underst).



### Bilaga E – Några statistiska rutiner

#### E.1. Fördelningsfunktioner

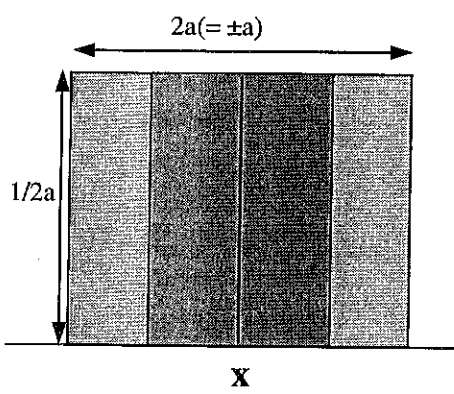
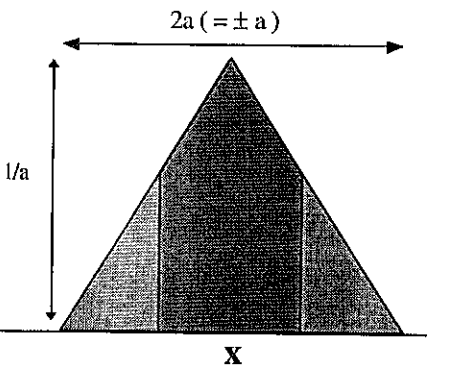
Nedanstående tabell visar hur en standardosäkerhet beräknas från parametrarna till de tre viktigaste fördelningsfunktionerna, och ger en indikering av hur de kan användas.

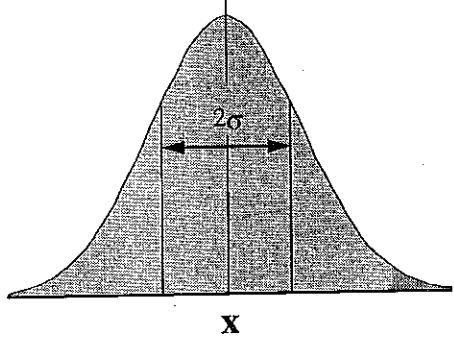
**EXEMPEL**

En kemist uppskattar en osäkerhetskomponent till inte mindre än 7 eller mer än 10. Värdet

skulle kunna ligga någonstans i detta intervall men kemisten har ingen uppfattning om någon del av området är sannolikare än ett annat.

Detta är en beskrivning av en rektangulär fördelningsfunktion med ett område  $2a=3$  (halva området av  $a$  är 1.5). Med hjälp av nedanstående uttryck kan en skattning av standardosäkerheten göras enligt  $(a/\sqrt{3}) = (1.5/\sqrt{3}) = 0.87$ .

Rektangulär fördelning		
Form	Används då:	Osäkerhet
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ett certifikat eller annat dokument ger gränsvärden utan att specificera en konfidensnivå (t.ex. 25±0.05 ml)</li> <li>En skattning görs i form av ett maximalt område (±a) utan kunskap om formen på fördelningen.</li> </ul>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
Triangulär fördelning		
Form	Används då:	Osäkerhet
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Den tillgängliga informationen om <math>x</math> är mindre begränsad än för en rektangulär fördelning. Värdet nära <math>x</math> bedöms mer sannolikare än värden nära gränserna</li> <li>En skattning görs i form av ett maximalt område (±a) beskrivet av en symmetrisk fördelning.</li> </ul>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$

Normalfördelning		
Form	Används då:	Osäkerhet
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• En uppskattning görs från upprepade observationer av en slumpmässigt varierande process.</li> <li>• En osäkerhet är given i form av en standardavvikelse <math>s</math> eller <math>\sigma</math>, en relativ standardavvikelse, <math>s / \bar{x}</math> eller en varianskoefficient CV% utan att specificera fördelningen.</li> <li>• En osäkerhet är given i form av ett 95 % (eller annat) konfidensintervall <math>x \pm c</math> utan att specificera fördelningen.</li> </ul>	<p><math>u(x) = s</math></p> <p><math>u(x) = s</math></p> <p><math>u(x) = x \cdot (s / \bar{x})</math></p> <p><math>u(x) = \frac{CV}{100} \cdot x</math></p> <p><math>u(x) = c/2</math> (för <math>c</math> vid 95%)</p> <p><math>u(x) = c/3</math> (för <math>c</math> vid 99.7%)</p>

## E.2. Osäkerhetsberäkning med hjälp av kalkylark

**E.2.1.** Ett kalkylark (Excel motsv.) kan användas för att förenkla beräkningarna i Kapitel 8. Metoden bygger på en approximativ numerisk differentieringsmetod, och kräver bara kunskap om det matematiska uttrycket för mätstorheten, (inklusive eventuella korrektions- eller influensfaktorer) samt instorheternas numeriska värden och standardosäkerheter. Beskrivningen är tagen från Referens [12].

**E.2.2.** I uttrycket för  $u(y(x_1, x_2, \dots, x_n))$

$$\sqrt{\sum_{i=1,n} \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2 + \sum_{i,k=1,n} \left( \frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_k} \cdot u(x, ik) \right)}$$

kan, förutsatt att antingen  $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$  är linjär i  $x_i$  eller  $u(x_i)$  är litet jämfört med  $x_i$ , de partiella derivatorna  $(\partial y / \partial x_i)$  approximeras med:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_1, x_2, \dots, (x_i + u(x_i)), \dots, x_n) - y(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)}{u(x_i)}$$

Multiplikering med  $u(x_i)$  för att erhålla osäkerheten  $u(y, x_i)$  i  $y$  som beror på osäkerheten i  $x_i$  ger

$$u(y, x_i) \approx y(x_1, x_2, \dots, (x_i + u(x_i)), \dots, x_n) - y(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$$

$u(y, x_i)$  är därför precis skillnaden mellan värdena på  $y$  beräknade för  $[x_i + u(x_i)]$  respektive  $x_i$ .

**E.2.3.** Antagandet om linearitet eller små värden på  $u(x_i)/x_i$  uppfylls inte precis alltid. Metoden ger ändå acceptabel noggrannhet för praktiska syften med hänsyn tagen till de nödvändiga approximationerna som gjorts vid uppskattning av värdena på  $u(x_i)$ . Referens [14] diskuterar punkten mer ingående och föreslår metoder för kontroll av giltigheten för antagandet.

**E.2.4.** Kalkylarket sätts upp på följande sätt. Antag att resultatet  $y$  är en funktion av fyra instorheter  $p$ ,  $q$ ,  $r$  och  $s$ :

- i) Skriv in värdena för  $p$ ,  $q$ ,  $r$  och  $s$ , samt formeln för beräkning av  $y$  i kolumn A. Kopiera kolumn A till de följande kolumnerna en gång för varje variabel i  $y$  (se Figur E2.1). Det är praktiskt att lägga värdena för osäkerheterna  $u(p)$ ,  $u(q)$  och så vidare i rad 1 som det visas.

- ii) Lägg till  $u(p)$  till  $p$  i cell B3,  $u(q)$  till  $q$  i cell C4 o.s.v. som visas i Figur E2.2. Vid omräkning blir då cell B8  $f(p+u(p), q, r, \dots)$ , betecknat med  $f(p', q, r, \dots)$  i Figurerna E2.2 och E2.3. Cell C8 blir  $f(p, q+u(q), r, \dots)$  o.s.v.

- iii) Skriv på rad 9 in rad 8 minus A8 (cell B9 blir t.ex. B8-A8). Detta ger värdena på  $u(y, p)$  som  $u(y, p) = f(p+u(p), q, r, \dots) - f(p, q, r, \dots)$  o.s.v.

- iv) För att erhålla den sammanlagda standardosäkerheten för  $y$  kvadreras först dessa enskilda bidrag och adderas. Sedan tas kvadratroten genom att  $u(y, p)^2$  läggs in på rad 10 (Figur E2.3) och kvadratroten av deras summa läggs i A10. Det vill säga cell A10 är arrangerad för formeln  $\text{ROT}(\text{SUMMA}(\text{B10}+\text{C10}+\text{D10}+\text{E10}))$  som ger standardosäkerheten för  $y$ .

**E.2.5.** Innehållen i cellerna B10, C10 o.s.v. visar de kvadrerade bidragen (andelarna)  $u(y, x_i)^2 = (c_i u(x_i))^2$  från de enskilda osäkerhetskomponenterna till osäkerheten i  $y$  och följaktligen är det lätt att se vilka komponenter som är betydelsefulla.

**E.2.6.** Det är enkelt att uppdatera beräkningarna när värden för instorheter eller osäkerheter ändras. Istället för att kopiera kolumn A direkt till kolumnerna B-E, kopiera (i steg i ovan) värdena  $p$  till  $s$  som referenser, det vill säga, cellerna B3 till E3 avser alla A3, B4 till E4 avser A4 etc. De horisontella pilarna i Figur E2.1 visar referensen för rad 3. Observera att cellerna B8 till E8 fortfarande ska avse värdena i kolumnerna B respektive E, som visas för kolumn B av de vertikala pilarna i Figur E2.1. Lägg i steg ii) ovan till referenserna till rad 1 som referenser (som visas av pilarna i Figur E2.1). Till exempel, cell B3 blir A3+B1, cell C4 blir A4+C1 etc. Ändringar i antingen instorheter eller osäkerheter avspeglas då omedelbart i totalresultatet vid A8 och den sammanlagda standardosäkerheten vid A10.

**E.2.7.** Om några av instorheterna är korrelerade, läggs det nödvändiga extra termen till SUMMA-delen i A10. Om t.ex.  $p$  och  $q$  är korrelerade med en korrelationskoefficient  $r(p, q)$ , läggs då det tillkommande uttrycket  $2 \cdot r(p, q) \cdot u(y, p) \cdot u(y, q)$  till den beräknade summan innan kvadratroten tas. Korrelation kan därför lätt inkluderas genom att lägga till den lämpliga extra termen i kalkylarket.

Figur E2. 1

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	$p$	$p$	$p$	$p$	$p$
4	$q$	$q$	$q$	$q$	$q$
5	$r$	$r$	$r$	$r$	$r$
6	$s$	$s$	$s$	$s$	$s$
7					
8	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p,q,...)$
9					
10					
11					

Figur E2. 2

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	$p$	$p+u(p)$	$p$	$p$	$p$
4	$q$	$q$	$q+u(q)$	$q$	$q$
5	$r$	$r$	$r$	$r+u(r)$	$r$
6	$s$	$s$	$s$	$s$	$s+u(s)$
7					
8	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p',...,)$	$y=f(..q',...)$	$y=f(..r',...)$	$y=f(..s',...)$
9		$u(y,p)$	$u(y,q)$	$u(y,r)$	$u(y,s)$
10					
11					

Figur E2. 3

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	$p$	$p+u(p)$	$p$	$p$	$p$
4	$q$	$q$	$q+u(q)$	$q$	$q$
5	$r$	$r$	$r$	$r+u(r)$	$r$
6	$s$	$s$	$s$	$s$	$s+u(s)$
7					
8	$y=f(p,q,...)$	$y=f(p',...,)$	$y=f(..q',...)$	$y=f(..r',...)$	$y=f(..s',...)$
9		$u(y,p)$	$u(y,q)$	$u(y,r)$	$u(y,s)$
10	$u(y)$	$u(y,p)^2$	$u(y,q)^2$	$u(y,r)^2$	$u(y,s)^2$
11					

### E.3. Osäkerheter från linjär minsta kvadratanpassning

**E.3.1.** En analysmetod eller instrument kalibreras ofta genom observation av responsen  $y$  för olika nivåer av analyt  $x$ . I de flesta fall antar man ett lineärt samband enligt

$$y = b_0 + b_1 \cdot x \quad \text{E3.1.}$$

Den beräknade koncentrationen av analyten  $x_{pred}$  från ett prov som ger en uppmätt signal  $y_{obs}$  ges då av

$$X_{pred} = (y_{obs} - b_0)/b_1 \quad \text{E3.2.}$$

Det är vanligt att bestämma konstanterna  $b_0$  och  $b_1$  genom minsta kvadratanpassning på en uppsättning av  $n$  värden  $(x_i, y_i)$ .

**E.3.2.** Det finns fyra väsentliga osäkerhetskällor att ta hänsyn till vid framräkningen av en osäkerhet på den beräknade koncentrationen  $x_{pred}$ :

- Slumpmässiga variationer i mätningen av  $y$  som inverkar både på  $y_i$  och på  $y_{obs}$ .
- Slumpmässiga effekter som leder till fel i de åsatta referensvärdena  $x_i$ .
- Konstanta systematiska fel i  $x_i$  och  $y_i$  t.ex. när värdena för  $x$  erhålls genom seriespädning av en stamlösning.
- Antagandet om linearitet är eventuellt inte giltigt.

I regel är punkt 2, slumpmässiga variationer i  $y$ , den mest betydelsefulla, och metoder för beräkning av osäkerhet för denna källa beskrivs ingående här. Även de övriga källorna tas upp kortfattat för att ge en fingervisning om tillgängliga metoder.

**E.3.3.** Osäkerheten  $u(x_{pred}, y)$  i  $x_{pred}$  på grund av variation i  $y$  kan uppskattas på flera sätt:

*Från beräknad varians och kovarians*

Om värdena för  $b_0$  och  $b_1$ , deras varianser  $var(b_0)$ ,  $var(b_1)$  och deras kovarians,  $kovar(b_0, b_1)$ , har bestämts med minsta kvadratmetoden, ges variansen för  $x$ ,  $var(x)$ , av

$$\begin{aligned} var(x_{pred}) = \\ \frac{var(y_{obs}) + x_{pred}^2 \cdot var(b_1) + 2x_{pred} \cdot covar(b_0, b_1) + var(b_0)}{b_1^2} \end{aligned}$$

E3.3.

och motsvarande osäkerhet  $u(x_{pred}, y)$  är  $\sqrt{var(x_{pred})}$ .

*Från kalibreringsinformation*

Ekvation E3.3. kan beskrivas utifrån den uppsättning med  $n$  punkter  $(x_i, y_i)$ , som används i framtagningen av kalibreringsfunktionen

$$\begin{aligned} var(x_{pred}) = var(y_{obs})/b_1^2 + \\ \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left( \frac{1}{\sum w_i} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{\left( \sum (w_i x_i^2) - \left( \sum w_i x_i \right)^2 / \sum w_i \right)} \right) \end{aligned}$$

E3.4

där  $S^2 = \frac{\sum w_i (y_i - y_{fi})^2}{n-2}$ ,  $(y_i - y_{fi})$  är residualen för punkt  $i$ ,  $n$  är antalet punkter i kalibreringen,  $b_1$  den beräknade bästa lutningen och  $w_i$  är viktningen för  $y_i$  och  $(x_{pred} - \bar{x})$  är skillnaden mellan  $x_{pred}$  och medelvärdet  $\bar{x}$  för  $n$  värden  $x_1, x_2, \dots$

För oviktade data och där  $var(y)$  är baserad på  $p$  mätningar, övergår Ekvation E3.4. till

$$var(x_{pred}) = \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left( \frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{\left( \sum (x_i^2) - \left( \sum x_i \right)^2 / n \right)} \right)$$

E3.5. Denna formel används i Exempel A5 med

$$S_{sv} = \left| \sum (x_i^2) - \left( \sum x_i \right)^2 / n \right| = \sum (x_i - \bar{x})^2.$$

*Från information över mjukvaran som används i beräkningarna*

En del mjukvaruprogram ger ett värde på  $S$ , uttryckt t.ex. som "residualernas standardfel" eller RMS-felet (eng: root mean square error). Detta kan användas i Ekvation E3.4. En del mjukvaror ger standardavvikelsen  $s(y_c)$  för ett  $y$ -värde beräknad från den anpassade linjen för något nytt

$x$ -värde och detta kan användas för att beräkna  $var(x)$  eftersom för  $p=1$

$$s(y_c) = 1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_{pred} - \bar{x})^2}{\left(\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2 / n\right)}$$

får man (jämför med Ekvation E3.5.) att

$$var(x_{pred}) = [s(y_c) / b_1]^2 \quad \text{E3.6}$$

**E.3.4.** Referensvärdena  $x_i$  kan var för sig ha osäkerheter som fortplantar sig till slutresultatet. I praktiken är osäkerheter i dessa värden normalt små i jämförelse med osäkerheter i mätsignalerna  $y_i$ , och kan ignoreras. En approximativ beräkning av osäkerheten  $u(x_{pred}, x_i)$  för  $x_{pred}$  p.g.a. osäkerheter i  $x_i$  är

$$u(x_{pred}, x_i) \approx u(x_i) / n \quad \text{E3.7.}$$

där  $n$  är antalet använda  $x_i$ -värden i kalibreringen. Detta uttryck kan användas för kontroll av betydelsen av  $u(x_{pred}, x_i)$ .

**E.3.5.** Den osäkerhet som uppkommer från antagandet om ett lineärt samband mellan  $y$  och  $x$  är normalt inte så stort att den behöver en separat uppskattning. Under förutsättning att residualerna visar att det inte finns en signifikant systematiskt avvikelse från detta antagna förhållande, kan

osäkerheten som uppkommer från detta antagande (utöver den som täcks av den ökning som uppkommer i  $y$ -variansen) tas som försumbar. Om residualerna visar en systematisk trend kan det vara nödvändigt att ta med högre termer i kalibreringsfunktionen. Beräkningsmetoder för  $var(x)$  hämtas i dessa fall från litteraturen. Det är även möjligt att göra en bedömning baserad på storleken på den systematiska trenden.

**E.3.6.**  $x$ - och  $y$ -värdena kan avvika från sina nominella sanna värden med ett konstant okänt belopp (om t.ex. värdena för  $x$  erhålls från serieutspädning av en stamlösning som har en osäkerhet på sitt deklarerade/certifierade värde). Om standardosäkerheterna för  $y$  och  $x$  från dessa effekter är  $u(y, konst.)$  och  $u(x, konst.)$ , ges osäkerheten för det interpolerade värdet  $x_{pred}$  av:

$$u(x_{pred})^2 = u(x, konst.)^2 + (u(y, konst.) / b_1)^2 + var(x)$$

E3.8.

**E.3.7.** De fyra osäkerhetskomponenterna i E3.2. kan beräknas med Ekvationerna E3.3-E3.6. Den totala osäkerheten som uppkommer från anpassning av mätpunkter till en lineär kalibreringsfunktion kan då beräknas på vanligt sätt genom att lägga samman de fyra komponenterna.

## Bilaga E.4. Osäkerhet som funktion av analytnivå

### E.4.1. Inledning

**E.4.1.1.** Det är vanligt att de betydande bidragen till den totala mätosäkerheten varierar på ett sådant sätt att de är ungefär proportionella mot analytnivån, dvs.  $u(x) \propto x$ . Under sådana förhållanden är det lämpligt att uttrycka osäkerheter som relativa standardavvikelser eller som variationskoefficienter.

**E.4.1.2.** När mätosäkerheten inte påverkas av nivån, t.ex. vid låga koncentrationer, eller då man rör sig inom ett smalt haltområde är det bättre att ange en absolut osäkerhet.

**E.4.1.3.** Ibland är både konstanta och proportionella effekter viktiga. Avsnittet visar hur mätosäkerhetsinformation kan tas fram då osäkerheten varierar med analytnivå, och då det inte räcker att ange en variationskoefficient.

### E.4.2. Grunder

**E.4.2.1.** För att ta hänsyn till såväl ett proportionellt osäkerhetsbidrag som möjligheten till ett konstant värde för en nivå, används följande uttryck:

$$u_c(x) = \sqrt{s_0^2 + (x \cdot s_1)^2}$$

där

- $u_c(x)$  är den sammanlagda standardosäkerheten för resultatet  $x$  (dvs osäkerheten uttryckt som en standardavvikelse),
- $s_0$  är ett konstant bidrag till den sammanlagda standardosäkerheten
- $s_1$  är en proportionalitetskonstant

Uttrycket är baserat på det vanliga sättet att lägga samman två bidrag till en total mätosäkerhet. Figur E4.1 visar detta grafiskt.

ANM. Denna approach är användbar endast då det är möjligt att beräkna ett stort antal värden. I praktiska experiment är det ofta inte möjligt att fastställa det paraboliska sambandet. I stället kan man med godtagbar approximation använda vanlig linjär regression för fyra eller fler sammanlagda standardosäkerheter för olika analytnivåer. En liknande

rutin används vid precisionsstudier enligt ISO 5725:1994. Det uttryck som då gäller är  $u(x) \approx s'_0 + x \cdot s_1$ .

**E.4.2.2.** Figur E4.1 kan grovt delas in i tre områden, A-C.

**A:** osäkerheten domineras av  $s_0$ , och är i stort sett konstant och lika med  $s_0$

**B:** både  $s_0$  och  $x \cdot s_1$  bidrar betydligt. Den sammanlagda osäkerheten är avsevärt större än de enskilda bidragen. En viss krökning syns.

**C:** osäkerheten domineras av  $x \cdot s_1$  och ökar approximativt lineärt med ökande värde på  $x$  samt är nära  $x \cdot s_1$ .

**E.4.2.3.** I praktiken är det vanligt att det koncentrationsområde som metoden tillåter ryms inom ett av områdena A-C i figur E4.1. De olika specialfallen diskuteras närmare i E4.4.

### E.4.3. Dokumentation av nivåberoende osäkerhetsinformation

**E.4.3.1.** I allmänhet kan osäkerheterna dokumenteras i form av ett värde för vardera  $s_0$  och  $s_1$ . Värdena kan användas för att uppskatta mätosäkerheten över metodens hela användningsområde. Detta är speciellt värdefullt då beräkningar för väl karakteriserade metoder implementeras i datorsystem, och den allmänna formen av ekvationen kan användas, oberoende av parametrarnas värden. Med undantag av specialfallen i E.4.4, och för kraftiga men icke-lineära nivåberoenden<sup>‡‡</sup> rekommenderas att osäkerheterna dokumenteras i form av värden för en konstant term  $s_0$  och en variabel term  $s_1$ .

<sup>‡‡</sup> Ett viktigt exempel på icke-lineärt beroende är effekten av instrumentbrus vid mätning av höga absorbanser nära den övre gränsen för instrumentets prestanda. Det är särskilt tydligt då absorbansen beräknas ifrån transmittansen (t.ex. i IR-spektroskopi). I detta fall ger bakgrundsbrus upphov till stor osäkerhet för höga värden på absorbansen och osäkerheten ökar mycket fortare än vad en linjär modell skulle antyda. Ett sätt att komma runt problemet är att minska absorbanssignalen, t.ex. genom spädning, för att hamna i en bättre del av arbetsområdet, och då duger i allmänhet den lineära modellen som används här. Ett annat exempel är det sigmoidala responsen hos en del immunoassay-metoder.

### E.4.4 Specialfall

#### E.4.4.1. Osäkerheten är oberoende av analytnivå ( $s_0$ dominerar)

Osäkerheten kan i regel betraktas som oberoende av analytkoncentrationen då

- Resultatet är nära noll (i området kring metodens detektionsgräns). Område A i figur E4.1.
- Det möjliga resultatintervallet är litet jämfört med den observerade nivån (detta enligt metodspecifikationen eller enligt ett utlåtande beträffande osäkerhetsuppskattningen).

Under dessa förhållanden kan värdet för  $s_1$  sättas till noll.  $s_0$  är normalt den beräknade standardosäkerheten.

#### E.4.4.2. Osäkerheten är helt beroende av analytnivå ( $s_1$ dominerar)

För resultat som ligger långt över noll (t.ex. ovanför en bestämningsgräns) och där det är tydligt att osäkerheten ändrar sig proportionellt med analytnivån inom det område som metoden medger, så dominerar termen  $x \cdot s_1$  (område C i Figur E4.1). Under dessa förhållanden, och då metoden inte innefattar analytnivåer nära noll, kan värdet för  $s_0$  rimligtvis sättas till noll och  $s_1$  är helt enkelt osäkerheten uttryckt som en relativ standardavvikelse.

#### E.4.4.3. Mellanliggande beroende

I mellanliggande fall och då situationen liknar den i område B i Figur E4.1 finns två alternativ:

- a) Tillämpa variabelt beroende: Det generella och rekommenderade alternativet är att bestämma och använda både  $s_0$  och  $s_1$  och uppskatta osäkerheten efter behov.

ANM. Se anm. till avsnitt E4.2.

- b) Tillämpa en bestämd approximation: I rutinmässiga provningar där nivåberoendet är svagt, eller där de förväntade resultaten ligger inom ett litet område (osäkerheten varierar  $\pm 15$  % ifrån ett medelvärde för osäkerheten) kan det vara lämpligt att genom beräkningar fastställa ett generellt värde på osäkerheten utifrån medelvärdet av de förväntade resultaten. Det vill säga antingen används

ett medelvärde eller ett typiskt värde för  $x$  som utgångspunkt för en beräkning av en osäkerhetsuppskattning (bestämd approximation). Värdet används sedan regelmässigt istället för att utföra beräkningar från fall till fall,

eller

så har en passande standardavvikelse tagits fram utgående från studier på material som täcker in det haltområde metoden tillåter och det finns få tecken på att ett nivåberoende existerar. Detta ska i regel behandlas som då nivåberoende inte existerar alls och den berörda standardavvikelsen sätts lika med  $s_0$ .

### E.4.5. Bestämning av $s_0$ och $s_1$

E.4.5.1. I de fall då en term dominerar är det i regel tillräckligt att för  $s_0$  respektive  $s_1$ , som mått på osäkerheten, använda standardavvikelsen respektive den relativa standardavvikelsen. Då sambandet är mer diffust kan det vara nödvändigt att bestämma  $s_0$  och  $s_1$  indirekt ifrån en serie av osäkerhetsuppskattningar på olika analytnivåer.

E.4.5.2. Utifrån ett beräknat värde för den sammanlagda standardosäkerheten ifrån olika komponenter där några uppvisar nivåberoende och andra inte, är det i regel möjligt att fastställa ett samband mellan den totala osäkerheten och analytnivå genom simulering. Det går till på följande sätt:

1. Beräkna (eller ta genom experiment fram) osäkerheter  $u(x_i)$  för minst tio analytnivåer ( $x_i$ ) som täcker in det tillåtna koncentrationsområdet.
2. Rita upp sambandet  $u(x_i)^2$  mot  $x_i^2$ .
3. Uppskatta värden på  $m$  och  $c$  för linjen  $u(x)^2 = m \cdot x^2 + c$ .
4. Beräkna  $s_0$  och  $s_1$  från  $s_0 = \sqrt{c}$  och  $s_1 = \sqrt{m}$ .
5. Anteckna  $s_0$  och  $s_1$ .

### E.4.6. Rapportering

E.4.6.1. Det sätt som diskuterats här möjliggör en uppskattning av standardosäkerheten för ett enskilt resultat. I regel presenteras osäkerhetsinformation som,

[resultat]  $\pm$  [osäkerhet]

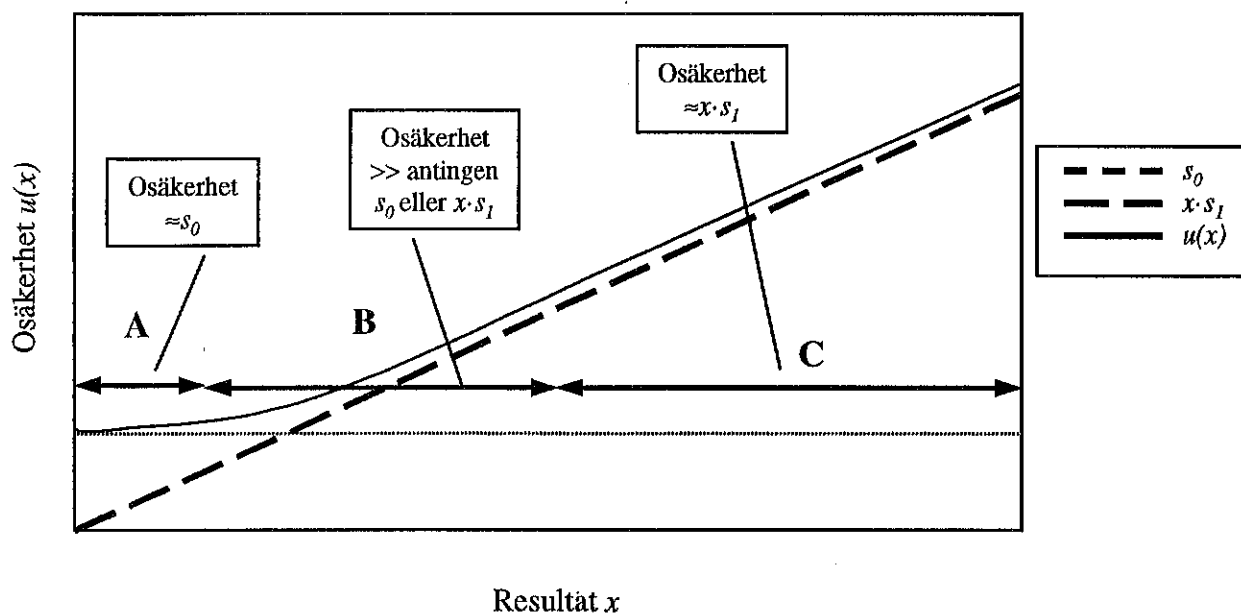
där osäkerheten i form av en standardavvikelse beräknas enligt ovan, och vid behov multiplicerats med en täckningsfaktor (vanligtvis  $k = 2$ ).

Då flera olika resultat rapporteras tillsammans är det ibland möjligt (och helt accepterat) att man bifogar en mätosäkerhetsuppskattning som gäller för samliga resultat.

E.4.6.2. Tabell E4.1 visar några exempel. Det är praktiskt att redovisa osäkerhetsvärden för olika analyser enligt samma princip.

ANM. Då t.ex. en detektionsgräns eller en rapporteringsgräns används som utgångspunkt för rapporteringen enligt "mindre än" eller "ej detekterad", är det i regel nödvändigt att redovisa också själva gränsvärdet samt osäkerheten för resultat som överstiger en rapporteringsgräns.

Situation	Dominerande term	Exempel på rapportering
Osäkerheten i stort sett konstant för alla resultat	$s_0$ eller bestämd approximation (avsnitt E.4.4.1 eller E.4.4.3. a.)	Standardavvikelse; utvidgad mätosäkerhet; 95% konfidensintervall
Osäkerheten i regel proportionell mot analytnivå	$x \cdot s_1$ (avsnitt E.4.4.2.)	Relativ standardavvikelse (RSD); variationskoefficient (%CV)
Blandning av proportionalitet och nedre gränsvärde för osäkerhet.	Mellanliggande fall (avsnitt E.4.4.1.)	Ange RSD eller %CV tillsammans med nedre gräns uttryckt som en standardavvikelse.



Figur E4.1. Variation i osäkerheten med resultatnivå.



## Bilaga F - Mätosäkerhet nära detektions-/bestämningsgränsen

### F.1. Inledning

**F.1.1.** Vid låga koncentrationer blir bl.a. följande effekter viktiga:

- Brus eller variationer i baslinjen
- Bidrag från interferenser till signalen
- Alla bidrag till den totala blanken
- Förluster i samband med prov-upparbetning, t.ex. extraktion.

Sådana här effekter leder till att den relativa mätosäkerheten ökar då koncentrationen sjunker. Mätosäkerheten utgör inledningsvis en allt större och betydande andel av resultatet, men till slut når man den nivå då det symmetriska osäkerhetsintervallet omsluter koncentrationen noll. Denna nivå är i regel förknippad med den praktiska detektionsgränsen för en metod.

ANM. Begrepp i samband med mätning och rapportering av låga analytnivåer behandlas utförligt i Referenserna [16-18]. Med begreppet "detektionsgräns" avses i detta dokument endast en nivå där detektering är besvärlig och användningen är inte kopplad till en viss definition i litteraturen.

**F.1.2.** Den viktigaste användningen av detektionsgränsen är för att indikera den nivå där metodens prestanda är otillfredsställande för en kvantitativ bestämning. Av det enkla skälet ska denna nivå helst inte användas rutinmässigt. Dock finns många exempel på viktiga tillämpningar där låga koncentrationer bestäms och där man måste förlita sig på viss instrumentering och existerande metoder. Detektionsgränsen är därför viktig för att indikera en nivå så att förbättringar kan göras vid behov.

**F.1.3.** Referens [2] beskriver inte tydligt hur man kan uppskatta mätosäkerheten nära detektionsgränsen. Det beräkningssätt som används i Exempler i Bilaga A och redovisas i Bilaga E2 blir eventuellt inte tillämpligt för låga nivåer eftersom det är baserat på antagande om att små relativa mätosäkerheter. En annan svårighet, av mer filosofisk karaktär, hänger samman med definitionen av mätosäkerhet: Det är ju fullt möjligt, och till och med vanligt, med resultat mindre än noll då mätningar görs nära detektionsgränsen. Eftersom koncentrationer inte kan vara negativa så kan ett osäkerhetsintervall

som inbegriper noll inte vara förenligt med värden som "rimligen kan tillskrivas mätstorheten".

**F.1.4.** De nämnda svårigheterna förhindrar inte tillämpning av de metoder för mätosäkerhetsuppskattning som redovisas i detta dokument. Dock rekommenderas en viss försiktighet beträffande tolkning och rapportering av resultat nära detektionsgränsen. Syftet med Bilaga F är att ge viss vägledning till existerande dokument som behandlar dessa problemställningar.

ANM. Liknande hänsyn kan behöva tas för resultat, t.ex. i mass- eller molprocent nära 100.

### F.2. Observationer och uppskattningar

**F.2.1.** En grundläggande princip i vetenskapen om mätningar (metrologi) är att resultat är *uppskattningar* av "sanna värden". Resultat från kemiska analyser fås inledningsvis i enheter av mätsignalen t.ex. mV, absorptionsenheter etc. För att vara gångbara i ett större sammanhang, framför allt för laboratoriets kunder eller representanter för myndigheter, måste rådata omvandlas till en kemisk storhet, vanligtvis koncentration eller substansmängd. Denna omvandling kräver i regel en kalibrering som mycket väl kan innefatta t.ex. korrektioner för dokumenterade förluster. Oavsett val av omvandling så utgör resultatet en "observation" eller en "signal". Om experimentet utförs korrekt så är observationen den bästa uppskattningen av mätstorhetens värde.

**F.2.2.** Vid rapportering av observationer är man normalt inte begränsad på samma sätt som för riktiga koncentrationer. Det är helt normalt att rapportera en "observerad halt", d.v.s. en uppskattning, som är lägre än noll. Det är av samma skäl helt normalt att prata om ett "intervall av möjliga observationer" som sträcker sig in i detta område. För en mätning utan metodfel på ett prov utan analyt (blank) ska 50 % av observationerna hamna under noll. Med andra ord är redovisningar av typen

observerad koncentration:  $2.4 \pm 8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$   
 observerad koncentration:  $-4.2 \pm 8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

inte bara möjliga utan ska anses som giltiga utlåtanden.

**F.2.3.** De metoder för uppskattning av mätosäkerhet som redovisas i detta dokument passar väl in på observationer. Då resultat och mätosäkerheter redovisas för en insatt publik finns inget som förhindrar eller motsäger att den bästa uppskattningen (observationer) med tillhörande mätosäkerhet rapporteras, även om resultaten i realiteten är omöjliga. Det är t.ex. absolut nödvändigt att redovisa resultat och mätosäkerhet (även om den är stor) från en blankbestämning som ska användas för korrektion av mätresultat.

**F.2.4.** Detta gäller i samtliga fall då man saknar kunskap om hur resultatet ska användas. Man måste alltid kunna ta fram rådata (observationer och osäkerheter) eftersom endast sådana kan användas direkt i vidare beräkningar, då mätresultat utsätts för förnyad tolkning, eller i samband med trendanalyser.

**F.2.5.** Bäst är att alltid rapportera giltiga observationer med tillhörande mätosäkerhet oavsett värden.

### **F.3. Resultattolkningar och utlåtande om överensstämmelse med kravgränser**

**F.3.1.** Trots vad som sagts ovan, får man acceptera att många rapporter och utlåtanden, t.ex. beträffande överensstämmelse med kravgränser, innehåller någon tolkning som stöd för slutanvändaren. Tolkningen innefattar ofta slutsatser om de analytiska nivåerna som rimligtvis finns i ett material. Sådana tolkningar innebär att slutsatser dras om verkliga förhållanden och slutanvändaren förväntar sig därmed att tolkningen ska överensstämma med verkliga gränser. Det samma gäller tillhörande osäkerhetsuppskattningar för "riktiga" prover.

**F.3.2.** I de fall då användningen av mätresultatet är helt uppenbart och det inte är praktiskt att informera slutanvändaren om mätresultatets egenskaper är det lämpligt att redovisa låga koncentrationer på något av de sätt som anges i [15-17].

**F.3.3.** Ytterligare ett varningsord som avslutning: Mycket prestanda om detektionsmöjligheter är baserat på statistiska tolkningar av upprepade mätningar. Det är sällan som resultat från upprepade mätningar utgör en bra uppskattning av den totala mätosäkerheten. Precis som för mätresultat på högre nivåer gäller det att hänsyn tas till alla möjliga osäkerhetskällor innan resultaten slutligen redovisas.

## Bilaga G – Vanliga osäkerhetskällor och deras värden

De följande tabellerna sammanfattar typiska exempel på osäkerhetskomponenter som behandlas i detta dokument. Tabellerna innehåller:

- Mätstorheten eller mätrutinen (bestämningar av massa, volymer etc.)
- De viktigaste komponenterna och osäkerhetskällorna i varje enskilt exempel.
- Förslag på hur man kan bestämma den osäkerhet som uppkommer från varje källa
- Ett exempel på en vanlig mätsituation

Tabellerna är enbart avsedda att sammanfatta exemplen och ange generella metoder för uppskattning av mätosäkerheten. De är inte avsedda att vara omfattande, inte heller ska de givna värdena användas direkt utan bekräftelse genom en oberoende granskning. Värdena kan emellertid vara till hjälp för att bedöma om en viss osäkerhetskomponent kan utgöra en betydande del av den totala mätosäkerheten.

Bestämning	Osäkerhetskomponenter	Orsak	Bestämningsmetod	Typiska värden		
				Exempel	Värde	
Massa	Osäkerhet i vågkalibrering Linearitet	Begränsad kalibreringsnoggrannhet	Angiven på kalibreringsintyget, omvandlad till standardavvikelse i) Experiment med olika certifierade vikter ii) Tillverkarens specifikation	Analysvåg 4 decimaler	0.5 mg	
					Ca 0.5x sista signifikanta siffror	
	Daglig drift	Flera, bl.a. temperatur	Standardavvikelse från upprepade kontrollvägningar under lång tid. Beräkna som RSD vid behov.	Utifrån sista signifikanta siffran		Ca 0.5x sista signifikanta siffror/ $\sqrt{3}$
						Ca 0.5x sista signifikanta siffror
	Variation från försök till försök	Flera	Standardavvikelse hos upprepade vägningar av prov eller kontrollvikter	Utifrån sista signifikanta siffran		Ca 0.5x sista signifikanta siffror
						Ca 0.5x sista signifikanta siffror
Densitets effekter (enligt konvention)*	Skillnad i densitet för prov och kalibreringsvikt ger upphov till en skillnad i luftens uppträcke.	Beräknas från kända eller antagna densiteter och atmosfäriska förhållanden	Stål, Nickel Aluminium Org. ämnen (s) Vatten Kolväten	1 ppm 20 ppm 50-100 ppm 65 ppm 90 ppm		
					+0.1 g (effekten) <0.1 mg (effekten)	
Densitets effekter (med korrektion för luftens uppträcke)*	Se ovan	Beräkna effekten av luftens uppträcke och subtrahera med den som gäller för kalibreringsvikten.	100 g vatten 10 g nickel			

\* För mätningar relaterade till naturkonstanter eller definitioner av SI-enheter, som baseras på massbestämningar genom vägning, sker normalt vakuumpviktscorrektion. I de flesta andra praktiska tillämpningar approximeras massan med ett viktvärde från vågen för förhållanden som svarar mot vägningar av rostfritt stål (densitet 8 000 kg·m<sup>-3</sup>) vid 20 °C och i luft med densiteten 1.2 kg·m<sup>-3</sup>). Förfarandet är baserat på konventioner från OIML [19]. De värden för standardosäkerhet för densitetseffekter (vid vägningar enligt konvention) som ges i tabellen duger för en preliminär uppskattning av mätosäkerheten för vägningar då vakuumpviktscorrektion inte utförs.

Bestämning	Osäkerhetskomponenter	Orsak	Bestämningsmetod	Typiska värden	
				Exempel	Värde
Volym (vätska)	Kalibreringsosäkerhet	Begränsad kalibreringsnoggrannhet	Angiven på tillverkarens specifikation, omvandlad till standardavvikelse. För ASTM klass A glasvaror med volym V, är gränsen ungefär $V^{0.6}/200$	10 ml (Klass A)	$0.02\sqrt[3]{V} = 0.01$ ml*
	Temperatur	Temperaturen avviker från kalibreringstemperaturen vilket ger en volymskillnad jämfört med den som gäller vid standardiserad temperatur.	$\Delta T \cdot \alpha/2 \cdot \sqrt[3]{V}$ ger den relativa standardavvikelsen, där $\Delta T$ är det möjliga temperaturområdet och $\alpha$ är koefficienten för volymutvidgningen hos vätskan. $\alpha$ är ungefär $2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ för vatten och $1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ för organiska vätskor.	100 ml vatten	0.03 ml för drift inom $3 \text{ }^\circ\text{C}$ av den angivna driftstemperaturen
	Variation från försök till försök	Flera	Standardavvikelse hos upprepade kontrollvägningar)	25 ml pipett	Upprepning fyllning/vikt: $s = 0.0092 \text{ ml}$

\* Under antagande om en rektangulär fördelning

Bestämning	Osäkerhetskomponenter	Orsak	Bestämningsmetod	Typiska värden	
				Exempel	Värde
Koncentration för referensmaterial	Renhet	Föroreningar minskar mängden av den/de komponent(er) referensmaterialet representerar. Reaktiva föroreningar kan störa mätningen.	Renhet anges på tillverkarens certifikat. Sådana certifikat ger vanligen okvalificerade gränsvärden och ska följaktligen behandlas som rektangulära fördelningar. ANM: När typen av föroreningar inte är specificerad, kan ytterligare hänsyn eller kontroll vara nödvändig för att upprätta gränser för störningar etc.	Kaliumväteftalat certifierat som 99.9±0.1%	$0.1/\sqrt{3} = 0.06\%*$
	Koncentration (certifierad)	Certifierad osäkerhet i referensmaterialkoncentration.	Angiven på tillverkarens certifikat. Sådana certifikat ger vanligen okvalificerade gränsvärden; dessa ska följaktligen behandlas som rektangulära fördelningar och divideras med $\sqrt{3}$ .	Kadmiumacetat i 4% ättiksyra. Certifierat som 1000±2 mg·l <sup>-1</sup> .	$2/\sqrt{3} = 1.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (0.0012 som RSD)*
	Koncentration (framtagen från certifierat material)	Kombination av osäkerheter i referensvärdet och mellansteg.	Kombinera värden för tidigare steg som RSD helt igenom.	Kadmiumacetat efter tre utspädningar från 1000 till 0.5 mg·l <sup>-1</sup> .	$0.0012^2 + 0.0017^2 + 0.0021^2 + 0.0017^2$ = 0.0034 som RSD

\* Under antagande om rektangelfördelning

Bestämning	Osäkerhetskomponenter	Orsak	Bestämningsmetod	Typiska värden	
				Exempel	Värde
Absorbans	Instrumentkalibrering ANM: denna komponent hänför sig till absorbansavläsning kontra referensabsorbans, inte till absorbans = f(koncentration) som görs vid registrering av kalibreringskurva. Variation mellan försök	Begränsad kalibreringsnoggrannhet	Angiven på kalibreringscertifikat som gränsvärden, omvandlad till standardavvikelse		
		Flera	Standardavvikelse hos upprepade bestämningar, eller dokumenterade värden från kvalitetsstyrningsåtgärder	Medelvärde av 7 absorbansavläsningar med $s=1.63$	$1.63/\sqrt{7} = 0.62$
Provtagning	Homogenitet	Uttag av delprov från inhomogent material representerar i allmänhet inte bulken exakt. ANM: slumpmässig provtagning leder i allmänhet till noll systematiskt fel. Det kan vara nödvändigt att kontrollera att provtagning verkligen är slumpmässig.	i) Standardavvikelse för resultat från separata delprov (om inhomogeniteten är stor i förhållande till analysnoggrannhet). ii) Standardavvikelse uppskattad från kända eller antagna parametrar för populationen.	Provtagning från bröd med antagen inhomogenitet på två nivåer (Exempel A4)	För 15 portioner från 72 kontaminerade och 360 okontaminerade bulkprover: RSD = 0.58

Bestämning	Osäkerhetskomponenter	Orsak	Bestämningsmetod	Typiska värden	
				Exempel	Värde
Utbyte vid extraktion	Genomsnittligt utbyte	Extraktion är sällan fullständig och kan tillföra eller inkludera störande ämnen.	Utbyte (%) från jämförbart referensmaterial eller representativa tillsatsförsök på prover. Osäkerhet som standardavvikelsen för medelvärdet i utbytesförsöken.  ANM. Utbytet kan också beräknas direkt från tidigare uppmätta fördelningskoefficienter.	Utbyte av pesticid i bröd; 42 försök, medelvärde 90%, $s=28\%$ (se Exempel A4).	$28/\sqrt{42}=4.3\%$ (0.048 som RSD)
	Variation i utbyte mellan försök	Flera	Standardavvikelse hos upprepade försök.	Utbyte av pesticid i bröd från grupperade upprepade data. (se Exempel A4).	0.31 som RSD.

## Bilaga H – Litteraturförteckning

1. ISO/IEC Guide 17025:1999, svensk utgåva, Allmänna kompetenskrav för provnings- och kalibreringslaboratorier, ISO, Geneva, Switzerland, 1999.
2. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, Guide to the expression of uncertainty in measurement, ISO, Geneva, Switzerland, 1993, ISBN 92-67-10188-9.
3. Quantifying uncertainty in analytical measurement, ISBN 0-948926-08-2, Eurachem, LGC, London 1995.
4. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML, International vocabulary of basic and general terms in Metrology. ISO, Geneva, Switzerland 1993, ISBN 92-67-10175-1. Svensk standard SS 020106, SIS, STG, Stockholm 1994.
5. ISO 3534:1993. Statistics - Vocabulary and Symbols. ISO, Geneva, Switzerland, 1993.
6. Analytical Methods Committee, *Analyst*, jan. 1995, **120**(1), 29-34.
7. The fitness for purpose of analytical methods, ISBN 0-948926-12-0, Eurachem, 1998.
8. S.L.R. Ellison, V. Barwick, *Accred. Qual. Assur.*, 1998, **3**, 101-105.
9. ISO 9004-4:1993, Total quality management, Part 2. Guidelines for quality improvement, ISO, Geneva, Switzerland, 1993.
10. ISO/IEC Guide 33:1989, Uses of certified reference materials, ISO, Geneva, Switzerland, 1989.
11. International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 1995, **67**, 331-343.
12. ISO 5725, Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, parts 1-4, 6 (1994), part 5 (1998), ISO, Geneva, Switzerland (1994 and 1998).
13. I.J. Good, Degree of Belief, in *Encyclopaedia of Statistical Sciences*, Vol. 2, Wiley, New York, 1982.
14. J. Kragten, "Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique", *Analyst*, 1994, **119**, 2161-2166.
15. British Standard BS 6748: 1986, Limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware.
16. Kaiser, *Anal. Chem.* 42 24A (1970).
17. L.A. Currie, *Anal. Chem.* 40 583 (1968).
18. IUPAC, Limit of Detection, *Spectrochim. Acta* 33B 242 (1978).
19. OIML Recommendations IR 33 Conventional value of the result of weighing in air."

