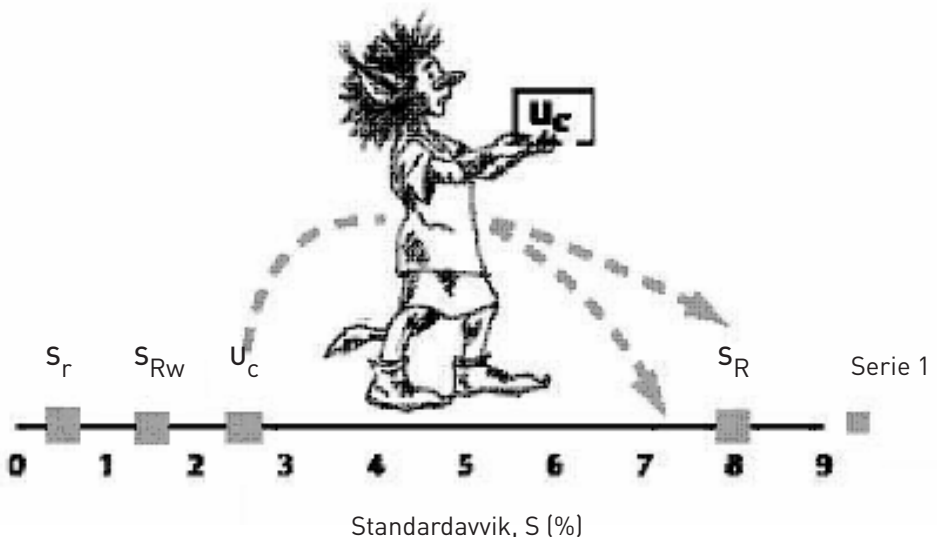


Håndbok for beregning av måleusikkerhet ved miljølaboratorier



**Håndbok
for
beregning av
måleusikkerhet
ved
miljølaboratorier**

NIVA rapport 5576-2008

Oversettelse av NORDTEST rapport TR 537, (prosjekt 1589-02)
utført av Norsk institutt for vannforskning

Prosjektdeltakere

Bertil Magnusson, SP, Borås, Sweden
Teemu Näykki, SYKE, Helsingfors, Finland
Håvard Hovind, NIVA, Norge
Mikael Krysell, Eurofins A/S, Danmark

Tegninger av Petter Wang, NIVA, Norge

Verdifulle kommentarer av innholdet er gitt av

Rolf Flykt, Sverige
Irma Mäkinen, Finland
Ulla O. Lund, Danmark
Steve Ellison, UK

Forord til den norske utgaven

Den engelske versjonen finnes på Nordtest sin hjemmeside www.nordicinnovation.net, teknisk rapport TR537.

For laboratorier som skal følge kvalitetsstandarden NS-EN ISO/IEC 17025 er det viktig å komplettere beregningen av målesikkerhet fra kontrollprøver og valideringsdata med de viktigste enkeltkomponenter som bidrar til målesikkerheten.



Håvard Hovin

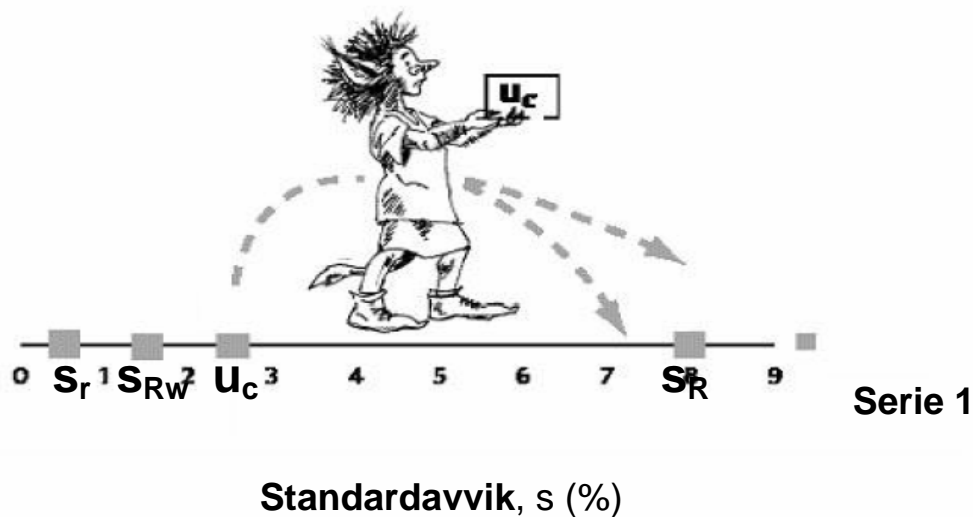
Innhold

1	Definisjoner og forkortelser.....	6
2	Innledning.....	8
2.1	Formål og anvendelsesområde.....	8
2.2	Kommentarer til kundene	8
2.3	Om måleusikkerhet	9
3	Beregning av utvidet måleusikkerhet, U, oversikt.....	11
3.1	Kundens behov.....	11
3.2	Flytskjema for usikkerhetsberegninger.....	12
3.3	Oppsummeringstabell for usikkerhetsberegninger	13
4	Reproduserbarhet innen laboratoriet, $u(R_w)$	14
4.1	Kundens krav	14
4.2	Kontrollprøver som dekker hele analyseprosessen.....	14
4.3	Kontrollprøve for ulike matriser og konsentrasjonsnivåer.....	15
4.4	Ustabil kontrollprøver.....	16
5	Metode- og laboratoriebias, $u(\text{bias})$	18
5.1	Sertifisert referansemateriale	18
5.2	Sammenlignende laboratorieprøvninger (slp).....	19
5.3	Gjenvinning	20
6	Reproduserbarhet mellom laboratorier, s_R	21
6.1	Data fra standardmetode	21
6.2	Data fra slp.....	21
7	Eksempler.....	23
7.1	Ammonium i vann	23
7.2	BOD i avløpsvann.....	23
7.3	PCB i sediment	26
7.4	Konsentrasjonsområder.....	29
8	Rapportering av usikkerhet.....	31
9	Referenser.....	33
10	Vedlegg.....	34
	Vedlegg 1: Tomt flytskjema for beregninger	34
	Vedlegg 2: Tom sammendragstabell for beregning av måleusikkerhet	35
	Vedlegg 3: Feilmodellen som benyttes i denne håndboken	36
	Vedlegg 4: Usikkerhet fra bias for $\text{NH}_4\text{-N}$ i kapittel 3.2	37
	Vedlegg 5: Rådata for $\text{NH}_4\text{-N}$ i kapittel 4.3	38
	Vedlegg 6: Rådata for oksygen i kapittel 4.4	40
	Vedlegg 7: Rådata for BOD i eksempel 7.2.....	41
	Vedlegg 8: Estimering av standardavvik fra variasjonsbredde	42

1 Definisjoner og forkortelser

s	Standardavviket - et estimat for spredningen σ fra et begrenset antall (n) observasjoner (x_i)
\bar{x}	Middelverdi
u(x)	Standard usikkerhet (GUM (1))
u_c	Kombinert standard usikkerhet (GUM (1))
U	Ekspandert kombinert usikkerhet ved ca. 95 % konfidensnivå
r	<p>Repetierbarhetsgrense - den absolutte forskjell mellom to enkeltresultater for en testmetode eller en definert framgangsmåte, når måleresultatene oppnås under repeterbare betingelser.</p> <p>Repeterbare betingelser: Forhold der uavhengige måleresultater blir oppnådd med samme metode på identiske prøver i samme laboratorium med samme operatør, og som bruker samme instrument innen et begrenset tidsintervall.</p>
s_r	<p>Repetierbarhets standardavvik av en måling (kan være beregnet fra en serie av dobbeltanalyser).</p> <p>Repetierbarhet (presisjon under repeterbare betingelser) blir også kalt "innen serie presisjon" (ISO 3534-1 (6)).</p>
R	<p>Reproduserbarhetsgrense – den absolutte forskjell mellom to enkeltresultater for en testmetode eller en definert framgangsmåte, når måleresultatene er oppnådd under reproduserbare betingelser.</p> <p>Reproduserbare betingelser: Forhold der måleresultatene er oppnådd med samme metode på identiske prøver i forskjellige laboratorier med forskjellige operatører, og som benytter forskjellige instrumenter.</p>
s_R	<p>Reproduserbarhets standardavvik til en måling (kan være beregnet fra validering med mange deltakende laboratorier eller data fra sammenlignende laboratorieprøvninger (slp)).</p> <p>$R = 2,8 \times s_R$</p> <p>Reproduserbarhets standardavvik (presisjon under reproduserbare betingelser) blir også kalt "mellom laboratorier presisjon" (ISO 3534-1 (6)).</p>
R_w	<p>Intermediær reproduserbarhetsgrense –grense for den absolutte forskjell mellom to enkeltresultater for en målemetode eller en definert framgangsmåte, når måleresultatene er oppnådd der operatøren og/eller instrumentet og/eller tidspunktet og/eller kalibreringen kan variere, men innen samme laboratorium.</p> <p>Et alternativt navn er reproduserbarhet innen laboratoriet.</p>
s_{Rw}	Intermediær reproduserbarhets standardavvik (for eksempel fra standardavviket for en kontrollprøve over en viss tidsperiode, fortrinnsvis et år).
SRM	Sertifisert referansemateriale.
Sertifisert verdi	Forventet (angitt) verdi gitt til et SRM, kvantifisert gjennom en sertifiseringsprosess (sporbar til SI-enheter og med en kjent usikkerhet).
Nominell verdi	Nominell verdi er, for eksempel i en slp, den forventede verdi eller arrangørens beste angivelse av den "sanne verdi".

u(Cref)	Usikkerhetskomponenten fra den sertifiserte eller nominelle verdi.
Bias	Forskjellen mellom middelverdien fra en lengre serie måleresultater og en akseptert referanseverdi (en sertifisert eller nominell verdi). Riktighet blir vanligvis målt som bias. Bias for en måling, for eksempel for et laboratorium eller for en
u(bias)	Usikkerhetskomponenten for bias, u(bias), er alltid inkludert i beregning
s(bias)	Standardavviket til differansen mellom den sanne verdi og laboratoriets resultat ved slp.
slp	Generelt uttrykk for en sammenlignende laboratorieprøving, enten for en metode, et laboratorium, eller for sertifisering av et materiale



Repeterbarhet	S_r
Reproduserbarhet innen laboratoriet	S_{Rw}
Kombinert usikkerhet	u_c
Reproduserbarhet mellom laboratorier	S_R

2 Innledning

2.1 Formål og anvendelsesområde

Denne håndboken er skrevet for små og store laboratorier, som håndterer miljøprøver i de nordiske land, og skal gi støtte til beregning av måleusikkerhet ved rutineanalyser. Hensikten er å framskaffe en praktisk, lett forståelig og enkel framgangsmåte for beregning av måleusikkerhet. Beregningene er hovedsakelig basert på allerede eksisterende data fra den interne kvalitetskontroll og validering av metoden, i henhold til European Accreditation guideline (12), Eurolab technical report No. 1 (3) og ISO/DTS 21748 (8). Nordtest har støttet dette prosjektet økonomisk for å bidra til å øke harmoniseringen mellom laboratoriene i de nordiske land.

Praktiske eksempler fra hverdagen på et laboratorium er presentert og forklart. Den beskrevne framgangsmåten for beregning av måleusikkerhet er meget generell og skulle derfor være anvendelig for de fleste kjemiske analyselaboratorier.

Håndboken behandler alle trinn i analyseprosessen, fra prøven ankommer til laboratoriet og til rapportering av analyseresultatene. Det er viktig å huske at deler av den totale måleusikkerhet ikke er inkludert, f.eks. prøvetaking, transport av prøven og mulige grove feil under datahåndteringen.

Anbefalingene i håndboken er i utgangspunktet veiledende. Det må påpekes at disse anbefalingene utgjør en gyldig framgangsmåte for evaluering av måleusikkerhet for mange typer analyser, men at det også finnes andre framgangsmåter - se referanser i kapittel 9. Spesielt er EURACHEM/CITAC-Guide (2) nyttig når tidligere data ikke er tilgjengelig, og den matematisk-analytiske framgangsmåten til GUM (1) med alle de forskjellige trinn må brukes.

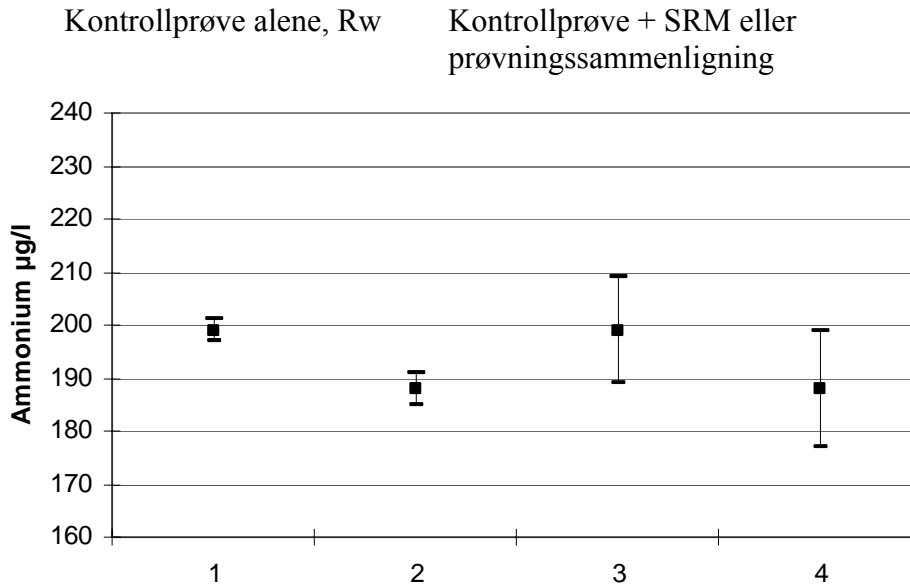
Grunnleggende kunnskap om bruken av intern kvalitetskontroll og statistikk er nødvendig. For å lette forståelsen av beregningene, finnes en del rådata i vedleggene.

2.2 Kommentarer til kundene

Tidligere rapporterte laboratoriene vanligvis usikkerhet som et standardavvik beregnet fra data for en intern kontrollprøve. Måleusikkerheten i denne håndboken inkluderer også metode- og laboratoriebias i beregningene, og benytter dessuten en dekningsfaktor på 2. Det betyr at den estimerte måleusikkerhet kan bli en faktor to til fem ganger høyere enn tidligere (Figur 1). Men dette viser ikke en forandring i laboratoriets kvalitet, kun en mye bedre (mer realistisk) estimering av den reelle variasjon mellom laboratorier. I Figur 1 er ammonium-resultatene fra to laboratorier i god overensstemmelse - forskjellen er omtrent 5 %. Man kan se overensstemmelsen hvis man ser på høyre del av figuren hvor måleusikkerheten er riktig beregnet, men ikke til venstre på figuren, hvor usikkerheten er beregnet direkte fra en kontrollprøve og presentert som ett standardavvik ($\pm 1s$).

Figur 1. Sammenligning av ammoniumresultater fra to laboratorier, Lab 1 = 199 $\mu\text{g/l}$ (punkt nr. 1 og 3) og Lab 2 = 188 $\mu\text{g/l}$ (punkt nr. 2 og 4). Til venstre er usikkerheten beregnet fra resultater for en kontrollprøve ($\pm 1s$), og til høyre er usikkerheten angitt som ekspandert måleusikkerhet.

Måleusikkerhet fra:



2.3 Om måleusikkerhet

Hva er måleusikkerhet?

- Tallet etter \pm .
- Alle målinger er påvirket av en viss feil. Måleusikkerheten forteller oss hvilken størrelse målefeilen **kan** ha. Derfor er måleusikkerheten en viktig del av det rapporterte resultat.
- Definisjon: Måleusikkerhet er en parameter som er forbundet med måleresultatet og som karakteriserer spredningen av verdiene som rimeligvis kan tilskrives parameteren (1, 5).

Hvem har bruk for måleusikkerheter?

- Kunden har bruk for disse sammen med resultatet for å kunne ta en riktig beslutning. Usikkerheten til resultatet er viktig f.eks. ved vurdering av grenseverdier.
- Laboratoriet for å få kunnskap om egen analysekvalitet og dermed få mulighet til å forbedre kvalitetsnivået.

Hvorfor skal laboratoriet angi måleusikkerhet?

- Som påpekt ovenfor, behøver kunden det for å kunne ta en riktig beslutning.
- En beregning av måleusikkerheten er nødvendig ifølge ISO 17025 (9).

Hvordan beregner man måleusikkerhet?

- Beregningen bygger på måling og statistikk, der ulike usikkerhetskilder estimeres og kombineres til en verdi.
- Grunnlaget for estimeringen av måleusikkerhet er allerede eksisterende kunnskap (ingen ekstra forskning skal være nødvendig for laboratoriene). Eksisterende eksperimentelle data skal benyttes (resultater fra intern kvalitetskontroll, validering og slp, srm osv) (12).
- Retningslinjer finnes i GUM (1), og er videre utviklet i EA guidelines (12), Eurachem/Citac guide (2), i Eurolab technical report (3) og i ISO/DTS 21748 (8).

Hvordan angis resultatene med måleusikkerhet?

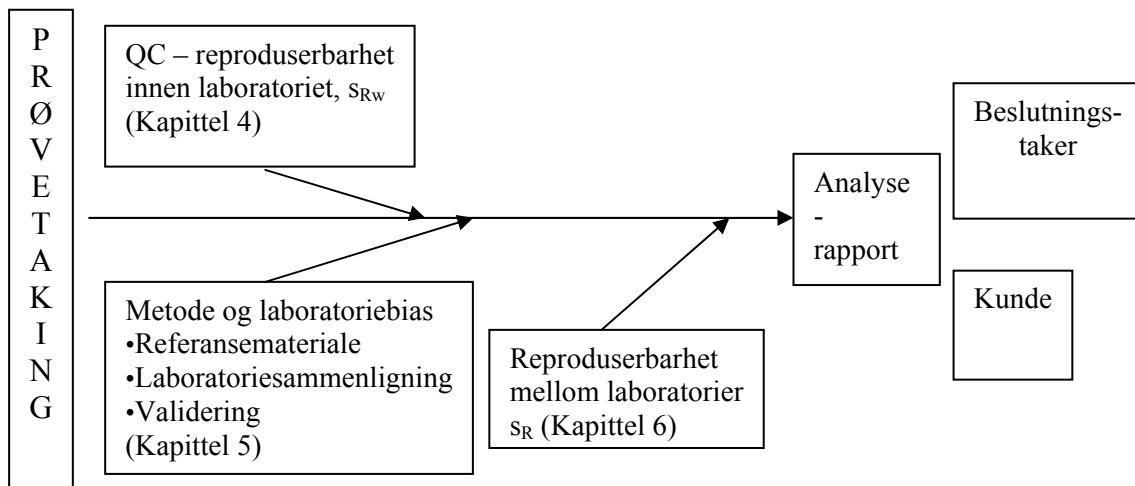
- Måleusikkerhet skal vanligvis uttrykkes som U, total utvidet måleusikkerhet, som ved bruk av dekningsfaktor $k = 2$ gir et konfidensnivå på ca. 95 %.
- Det er ofte praktisk å angi hvordan måleusikkerheten ble beregnet.
Eksempel, der ± 7 er måleusikkerheten:
Ammonium ($\text{NH}_4\text{-N}$) = 148 ± 7 . Måleusikkerheten $7 \mu\text{g/l}$ (95 % konfidensnivå, dvs dekningsfaktor $k = 2$) er estimert fra kontrollprøver og fra regelmessig deltakelse i slp'er.

Hvordan skal måleusikkerheten anvendes?

- Den kan anvendes slik som i Figur 1, for å undersøke om det er forskjell mellom resultater fra ulike laboratorier, eller mellom ulike analyseserier fra samme laboratorium (tidstrender osv).
- Måleusikkerheten er nødvendig ved sammenligning av resultater med oppsatte mål, for eksempel toleransegrenser eller kravverdier.

3 Beregning av ekspandert usikkerhet, U - oversikt

En vanlig måte å presentere de forskjellige bidragene til den totale måleusikkerhet på, er å benytte et såkalt fiskebensdiagram (eller årsak og virkningsdiagram). Vi foreslår en modell (Figur 2), hvor enten reproduserbarheten innen laboratoriet (R_w) blir kombinert med estimater av de systematiske komponentene (laboratorie- og metodebias, feilmodell i vedlegg 3), eller reproduserbarheten s_R brukes mer eller mindre direkte, ISO Guide 21748 (8). Alternativet er å konstruere et detaljert fiskebensdiagram og estimere/beregne de enkelte usikkerhetsbidragene. Denne framgangsmåten kan være meget nyttig når man undersøker eller kvantifiserer individuelle usikkerhetskomponenter. Men det har vist seg at denne framgangsmåten i visse tilfeller underestimerer måleusikkerheten (3). Dette skyldes tildels at det er vanskelig å inkludere alle mulige usikkerhetsbidrag ved denne framgangsmåten. Ved å anvende eksisterende data fra kvalitetskontroll og metodevalidering økes sannsynligheten for å inkludere alle usikkerhetsbidragene.



Figur 2. Måleusikkerhet ved top-down modellen (fiskebendiagram), der reproduserbarheten innen laboratoriet er kombinert med estimater for laboratorie og metode bias. Alternativt, i henhold til ISO Guide 21748 (8), kan den kombinerte usikkerheten u_c estimeres direkte fra reproduserbarheten mellom laboratoriene (s_R). Denne framgangsmåten er behandlet i avsnitt 7.

3.1 Kundens behov

Før man beregner eller estimerer måleusikkerheten, anbefales at man finner ut hva som er kundens behov/krav. Deretter vil formålet med de aktuelle usikkerhetsberegningene være å finne ut om laboratoriet kan oppfylle kundens behov/krav med den aktuelle analysemetode. De fleste kunder er ikke vant til å stille spesifikke krav, slik at det ofte er nødvendig å formulere kravene i dialog med kunden. Hvis det ikke er stilt krav, anbefales at den beregnede ekspanderte usikkerhet, U , skal være tilnærmet lik, eller mindre enn to ganger reproduserbarheten, s_R .

3.2 Flytskjema for usikkerhetsberegninger

Flytskjemaet som er vist i dette avsnittet danner grunnlaget for metoden som skisseres i denne håndboken. Flytskjemaet, som omfatter seks definerte trinn, skal alltid følges. Eksempelet med $\text{NH}_4\text{-N}$ i vann viser hvordan man beregner måleusikkerheten ved hjelp av flytskjemaet. I de etterfølgende kapitlene forklares de seks trinnene og deres innhold. For hvert trinn kan det finnes en eller flere muligheter for å få fram den ønskede informasjon.

Bakgrunn for $\text{NH}_4\text{-N}$ eksemplet - automatisert fotometrisk metode: Laboratoriet har deltatt i 6 sammenlignende laboratorieprøvninger de siste årene. Alle resultatene har vært litt høyere enn den nominelle verdi. Laboratoriet konkluderer derfor at det må finnes en liten positiv bias. I gjennomsnitt har bias vært + 2,2 %. Laboratoriets resultater korrigeres ikke for denne bias som av laboratoriet anses for å være liten, men den er eksisterende, og er derfor en usikkerhetskomponent.

De største kildene til måleusikkerhet med denne metoden er kontaminering og variasjoner i prøvehåndteringen, som begge forårsaker tilfeldige usikkerhetskomponenter. Disse kildene til måleusikkerhet er inkludert i beregningene nedenfor.

Trinn	Handling	Eksempel - ammonium $\text{NH}_4\text{-N}$
1	Spesifisere målestørrelsen	Ammonium bestemmes i vann i henhold til EN ISO 11732 (11). Kundens krav til ekspandert usikkerhet er $\pm 10\%$.
2	Kvantifisere $u(R_w)$ A kontrollprøve B mulige trinn som ikke dekkes av kontrollprøven	A: Kontrollgrensen er satt til $\pm 3,34\%$ (95 % konfidensnivå), dvs standardavviket er $3,34/2 = 1,67\%$. B: Kontrollprøven omfatter alle trinn i analysen.
3	Kvantifisere systematiske komponenter (metode- og laboratoriebias)	Fra slp'er de tre siste årene var resultatene for bias 2,4; 2,7; 1,9; 1,4; 1,8 og 2,9 %. "Root mean square av bias (RMS_{bias}) er 2,25 %. Usikkerheten til den nominelle verdi er $u(\text{Cref}) = 1,5\%$ (se vedlegg 4 for forklaringer).
4	Regn om komponentene til standard usikkerhet $u(x)$	Konfidensintervaller og lignende fordelinger kan regnes om til standard usikkerhet (1, 2, 14). $u(R_w) = 3,34/2 = 1,67\%$ (skal egentlig deles med 1,96) $u(\text{bias}) = \sqrt{(\text{RMS}_{\text{bias}})^2 + u(\text{Cref})^2}$ $= \sqrt{(2,25)^2 + 1,5^2} = 2,71$
	Beregn kombinert standard usikkerhet, u_c	Standard usikkerheter kan summeres ved å ta roten av summen av kvadratene $u_c = \sqrt{(u(R_w))^2 + (u(\text{bias}))^2} = \sqrt{(1,67^2 + 2,71^2)} = 3,18$
6	Beregn ekspandert usikkerhet, $U = 2 \times u_c$	Årsaken til at man beregner den ekspanderte usikkerhet er ønsket om å oppnå en tilstrekkelig høy sannsynlighet (konfidens, ca. 95 %) til at den "sanne verdi" ligger innenfor intervallet gitt av måleresultatet \pm usikkerheten. $U = 2 \times 3,18 = 6,36 \sim 6\%$

Måleusikkerheten for $\text{NH}_4\text{-N}$ vil således bli rapportert som $\pm 6\%$ ved dette konsentrasjonsnivået.

3.3 Oppsummeringstabell for usikkerhetsberegninger

Resultatene av beregningene i flytskjemaet er oppsummert i denne sammendragstabellen.

Ammonium i vann bestemt etter EN ISO 11732

Måleusikkerheten U (95 % konfidensnivå) er estimert til ± 6 %. Kundens krav er ± 10 %. Beregningene er basert på kontrolldiagrammets grenser og deltakelse i slp'er.

		Verdi	Relativ u(x)	Kommentarer
Reproduserbarhet innen laboratoriet, R_w				
Kontrollprøve $\bar{x} = 200 \mu\text{g/l}$	R_w	Kontrollgrenser er satt til $s_{R_w} = 3,34 \%$	1,67 %	
Andre komponenter		---		
Metode- og laboratoriebias				
Referanse-materiale	bias	---		
Slp	bias	$RMS_{\text{bias}} = 2,25 \%$ $u(\text{Cref}) = 1,5 \%$	2,71 %	$u(\text{bias}) = \sqrt{(RMS_{\text{bias}}^2 + u(\text{Cref})^2)}$
Gjenvinningstest	bias	---		
Reproduserbarhet mellom laboratoriene				
Slp	R	---	8,8 %	Data - se avsnitt 6,2
Standard metode	R	---		

Kombinert usikkerhet, u_c , er beregnet fra kontrollprøvens grenser og estimat av bias fra slp. Reproduserbarheten, s_R , fra slp'er kan også brukes (se 6.2) hvis et høyere usikkerhetsestimert er i orden.

Parameter	Kombinert usikkerhet, u_c	Ekspandert usikkerhet, U
Ammonium	$\sqrt{(1,67^2 + 2,71^2)} = 3,18 \%$	$3,18 \times 2 = 6,3 \sim 6 \%$

4 Reproduserbarhet innen laboratoriet, $u(R_w)$

I dette avsnittet beskrives de vanligste måtene til å estimere komponenten som er knyttet til reproduserbarhet innen laboratoriet, $u(R_w)$, og som inngår i beregning av måleusikkerheten:

- Stabile kontrollprøver som dekker hele analyseprosessen. Vanligvis benyttes en kontrollprøve med lav konsentrasjon og en med høy konsentrasjon.
- Kontrollprøver som ikke dekker hele analyseprosessen. Måleusikkerhet estimeres fra kontrollprøver, og fra dobbeltanalyser av naturlige prøver med varierende konsentrasjonsnivå.
- Ustabile kontrollprøver.

Det er nødvendig at estimeringen omfatter alle trinn i analyseprosessen og alle typer matriks - worst case scenario. Data fra kontrollprøver skal behandles på nøyaktig samme måte som prøvene, for eksempel hvis middelværdien av dobbeltanalyser benyttes for rutineprøvene, må middelværdien av dobbeltanalyse av kontrollprøvene også benyttes ved disse beregningene.

Det er likeledes nødvendig å dekke batch til batch variasjoner av systematiske usikkerhetskomponenter innen laboratoriet, for eksempel forårsaket av bruk av nye stamløsninger, ny batch av kritiske reagenser, recalibrering av utstyr, osv. For å oppnå et representativt grunnlag for usikkerhetsberegninger og for å inkludere alle variasjoner, bør antallet resultater helst være mer enn 50 og dekke en tidsperiode på omtrent et år. Behovet varierer fra metode til metode.

4.1 Kundens behov

Noen laboratorier velger å anvende kundens behov når de setter grensene i sine kontroll-diagrammer. Metodens aktuelle kvalitet er ikke interessant, så lenge den er bedre enn kundens krav til ekspandert usikkerhet. Hvis for eksempel kunden ber om data med en (ekspandert) måleusikkerhet på $\pm 10\%$, da er vår erfaring at anvendelse av kontrollgrenser på $\pm 5\%$ er et godt utgangspunkt. Da blir $u(R_w)$ som benyttes ved beregningene, $2,5\%$ *. Dette er et forslag, og beregningene av måleusikkerheten vil vise om disse kontrollgrensene er realistiske.

4.2 Kontrollprøver som dekker hele analyseprosessen

Når en stabil kontrollprøve dekker hele analyseprosessen og har en matrise som er sammenlignbar med prøvene, kan reproduserbarheten innen laboratoriet ved dette konsentrasjonsnivået ganske enkelt estimeres ut fra analyse av denne kontrollprøven. Hvis analysen omfatter et stort konsentrasjonsområde, må kontrollprøver ved andre konsentrasjonsnivåer også benyttes. Eksempel: for $\text{NH}_4\text{-N}$ ble to kontrollprøvenivåer ($20\ \mu\text{g/l}$ og $250\ \mu\text{g/l}$) benyttet i løpet av år 2002. Resultatene for den manuelle analysemetoden er presentert i tabellen nedenfor.

Reproduserbarhet innen laboratoriet, R_w				
		Verdi	Relativ $u(x)$	Kommentarer
Kontrollprøve 1 $x = 20,01 \mu\text{g/l}$	s_{Rw}	Standard avvik $0,5 \mu\text{g/l}$	2,5 %	Fra målinger i 2002, $n = 75$
Kontrollprøve $x = 250,3 \mu\text{g/l}$	s_{Rw}	Standard avvik $3,7 \mu\text{g/l}$	1,5 %	Fra målinger i 2002, $n = 50$
Andre komponenter		---		

4.3 Kontrollprøve for ulike matriser og konsentrasjonsnivåer

Når en syntetisk kontrollprøve benyttes til kvalitetskontrollen, og matriksen i kontrollprøven er annerledes enn matriksen i de naturlige prøvene, er vi nødt til å regne med usikkerheter som skyldes ulike matriser. Eksempel: For å estimere repeterbarheten ved analyse av forskjellige matriser, utføres analyser av dobbeltprøver for ammonium og s_r estimeres fra det tilsvarende R%-diagrammet (Range%-diagram (13)). Dette gir repeterbarheten ved analyse av naturlige prøver som har en normal matriksvariasjon ved forskjellige konsentrasjonsnivåer.

Det anvendes 73 analyser av dobbeltprøver, som varierer mellom $2 \mu\text{g/l}$ - $16000 \mu\text{g/l}$. De fleste av resultatene var lavere enn $200 \mu\text{g/l}$. Dataene deles inn i to konsentrasjonsområder:

$$< 15 \mu\text{g/l} \text{ og } > 15 \mu\text{g/l}.$$

s_r kan estimeres fra R%-diagrammene som er konstruert for begge konsentrasjonsområdene. Rådata finnes i vedlegg 5.

Standardavviket estimeres ut fra variasjonsbredden (se vedlegg 8):

$$s = (\max - \min) / 1,128$$

* Kontrollgrensene behandlet i henhold til GUM / 1 / som type B med 95 % konfidensnivå.

Reproduserbarhet innen laboratoriet, R_w				
		Verdi	Relativ $u(x)$	Kommentarer
Variasjon fra analyse av dobbeltprøver 2 - $15 \mu\text{g/l}$ > $15 \mu\text{g/l}$	s_R		5,7 % 3,6	$n = 43 (\bar{x} = 6,50 \mu\text{g/l})$ $n = 30 (\bar{x} = 816 \mu\text{g/l})$

Ved lave nivåer er det ofte bedre å benytte absolutt usikkerhet enn relativ, ettersom relative tall vil bli ekstreme ved meget lave konsentrasjoner. I dette eksemplet blir den absolutte $u(r)$ $0,37 \mu\text{g/l}$ for de naturlige prøvene (middelkonsentrasjon $7 \mu\text{g/l}$) og $0,5 \mu\text{g/l}$ for kontrollprøven i kapittel 4.2 (middelkonsentrasjon $20 \mu\text{g/l}$).

Da estimeringen fra analyse av dobbeltprøver kun gir repeterbarhetskomponenten (s_r), må denne kombineres med resultatene fra kontrollprøve i kapittel 4.2 for å gi et bedre estimat av s_{Rw} . På denne måten inkluderes repeterbarhetskomponenten to ganger, men den er vanligvis liten i forhold til dag-til-dag variasjonen.

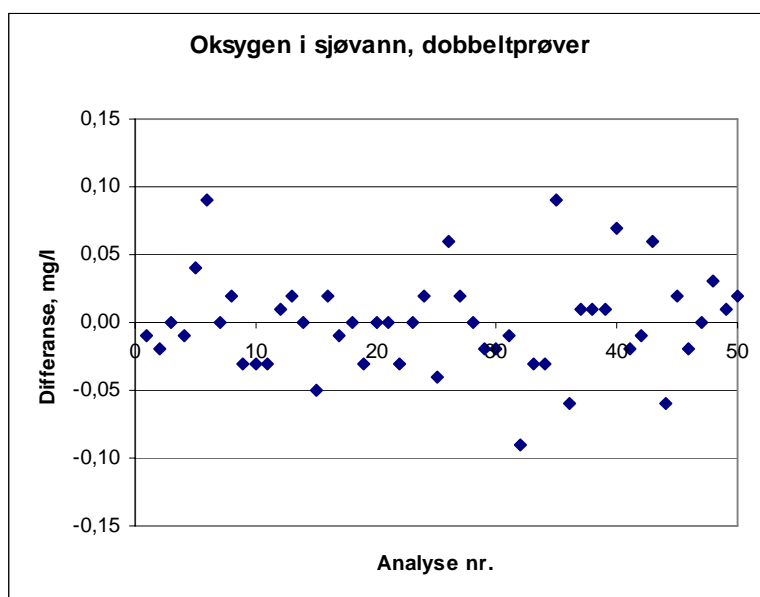
Reproduserbarhet innen laboratoriet, R_w				
		Verdi	Relativ $u(x)$	Kommentarer
Lavt nivå (2 - 15 $\mu\text{g/l}$)	s_{Rw}	0,5 $\mu\text{g/l}$ fra kontrollprøven og 0,37 $\mu\text{g/l}$ fra dobbeltprøven	0,6 $\mu\text{g/l}$	absolutt $u(x) = \sqrt{(0,5^2 + 0,37^2)}$
Høyt nivå > 15 $\mu\text{g/l}$	s_{Rw}	1,5 % fra kontrollprøven og 3,6 % fra dobbeltprøven	3,9 %	relativ $u(x) = \sqrt{(1,5^2 + 3,6^2)}$

Man kan merke seg at prøvematriksen har en viss effekt på spredningen av resultatene. Dette skyldes ikke bare matriksen, men også konsentrasjonsnivået (nesten alle dobbeltanalysene ble utført ved en konsentrasjon lavere enn 10 $\mu\text{g/l}$). Kvantifiseringsgrensen for målingen var 2 $\mu\text{g/l}$ og det relative standard avviket blir vanligvis høyere nær denne grensen (se Figur 4 og 5 i avsnitt 7.4).

4.4 Ustabile kontrollprøver

Hvis laboratoriet ikke har tilgang til stabile kontrollprøver, kan reproduserbarheten estimeres ved analyse av naturlige dobbeltprøver og et estimat av langtidsvariasjonen. Resultatene fra analyse av dobbeltprøver kan enten behandles i et R-diagram, hvor den absolutte differansen mellom første og andre analyseresultat plottes, eller et R%-diagram, hvor den absolutte forskjell mellom resultatene er beregnet i % av middelveidien til de to resultatene. Den siste framgangsmåten er spesielt anvendelig når konsentrasjonen varierer mye fra gang til gang.

I dette eksemplet er dobbeltprøver blitt analysert for oksygen i 50 tilfeller. Rådataene finnes i vedlegg 6. Variasjonen i konsentrasjonene er begrenset, og derfor har man valgt å benytte et R-diagram. Differansen mellom første og andre resultat beregnes og plottes i diagrammet, se Figur 3. I dette tilfellet blir det andre resultatet alltid subtrahert fra det første når man benytter R-diagrammet, da det er viktig å se etter systematiske forskjeller mellom den første og den andre analysen. Standard avviket for resultatene kan beregnes for den gjennomsnittlige differansen for dobbeltanalysene (se vedlegg 6), og blir i dette tilfelle 0,036 mg/l. Kontrollgrensene ved $\pm 2s$ ligger således ved $\pm 0,072$ mg/l. Gjennomsnittsverdien for den første bestemmelsen er 7,53 mg/l, og $u(x)$ blir således lik $100 \times 0,036 / 7,53 = 0,47$ %.



Figur 3. Differansen mellom dobbeltprøver ved måling av oksygen - R-diagram.

Dette gir bare variasjonen innen samme dag (repeatability, s_r) for delprøvetakingen og målingen, men det vil også være en langtids usikkerhetskomponent fra variasjoner i kalibreringen (her brukes tiosulfat til titrering, eller kalibrering av oksygenelektroden, avhengig av metoden). For denne analysen er usikkerhetskomponenten fra langtidsvariasjonene ved kalibrering vanskelig å måle, da det ikke finnes noe stabilt referansemateriale eller SRM tilgjengelig for løst oksygen i vann. En framgangsmåte kunne være å kalibrere samme tiosulfatløsning flere ganger i løpet av noen dager, og benytte variasjonen i resultatene. Her har vi valgt å estimere denne komponenten ved kvalifisert gjetning, men laboratoriene oppfordres også til å forsøke den eksperimentelle framgangsmåten.

Den totale reproduserbarhet innen laboratoriet for oppløst oksygen blir således:

Reproduserbarhet innen laboratoriet, R_w				
		Verdi	Relativ u(x)	Kommentarer
Dobbeltanalyse av naturlige prøver, differansene benyttes i r-diagram	s_r	$s = 0,036 \text{ mg/l}$ $\bar{x} = 7,53 \text{ mg/l}$	0,47 %	Fra målinger utført i 2000 - 2002, $n = 50$
Estimert variasjon fra differanser i kalibrering over tid			0,5 %	Estimert, basert på erfaringer
Kombinert usikkerhet for R_w				
Repeatability + reproducibility in calibration		$\sqrt{(0,47^2 + 0,5^2)} = 0,69 \%$		

5 Metode- og laboratoriebias, u(bias)

I dette kapitlet gjennomgås de vanligste måtene å estimere systematiske komponenter på, nemlig bruken av SRM (sertifisert referansemateriale), deltakelse i sammenlignende laboratorieprøvinger (ringtester), og gjenvinningstester. Kilder til systematiske feil skal alltid elimineres hvis mulig. Ifølge GUM (1) skal et måleresultat alltid korrigeres hvis bias er signifikant, og er basert på pålitelige data slik som for eksempel fra et SRM. Selv om bias er null, skal den estimeres og behandles som en usikkerhetskomponent. I mange tilfeller kan bias variere på grunn av forskjeller i matriksen. Det fører til at når man analyserer flere srm med forskjellig matrikser, så kan bias bli både positiv og negativ. Eksempler og forklaringer til hvordan beregningene kan utføres finnes nedenfor.

For hver estimering av usikkerheten for metode- og laboratoriebias skal to komponenter undersøkes for å finne den totale u(bias):

- 1) bias (det prosentvise avvik fra den nominelle eller sertifiserte verdi)
- 2) usikkerheten til den nominelle/sertifiserte verdi, u(Cref) eller u(Cgjenvinning)

Usikkerheten til bias, u(bias), kan estimeres med

$$u(\text{bias}) = \sqrt{(\text{RMS}_{\text{bias}}^2 + u(\text{Cref})^2)}, \quad \text{der } \text{RMS}_{\text{bias}} = \sqrt{((\text{bias}_i)^2/n)} \text{ (root mean square)}$$

og hvis kun ett SRM er benyttet skal også s_{bias} tas med, og u(bias) kan da estimeres (14, 15) med:

$$u(\text{bias}) = \sqrt{((\text{bias})^2 + (s_{\text{bias}} / \sqrt{n})^2 + u(\text{Cref})^2)}$$

5.1 Sertifisert referansemateriale

Regulære analyser av et SRM kan benyttes til å estimere systematisk feil (bias). Referansematerialet bør analyseres i minst fem forskjellige analyseserier (f.eks. på fem forskjellige dager) før verdiene blir benyttet.

I dette eksemplet er den sertifiserte verdi $11,5 \pm 0,5 \mu\text{g/g}$, ved 95 % konfidensnivå. Laboratoriets gjennomsnittlige resultat er 11,9 med et relativt standardavvik på 2,2 %.

Usikkerhetskomponent fra usikkerheten i den sertifiserte verdi, u(Cref)	
Trinn	Eksempel
Omdann konfidensintervallet til u(Cref)	Konfidensintervallet (95 %) er $\pm 0,5$. Divider derfor dette med 1,96 for å omdanne det til standard usikkerhet: $0,5/1,96 = 0,26$
Omregn til relativ usikkerhet u(Cref)	$100 \times (0,26 / 11,5) = 2,21 \%$

3	Bestem metode- og laboratoriebias	$\text{bias} = 100 \times (11,9 - 11,5) / 11,5 = 3,48 \%$ $s_{\text{bias}} = 2,2 \%$ (n = 12) $u(\text{Cref}) = 2,21 \%$
4	Omregn komponentene til standard usikkerhet u(x)	$u(\text{bias}) = \sqrt{((\text{bias})^2 + (s_{\text{bias}} / \sqrt{n})^2 + u(\text{Cref})^2)}$ $u(\text{bias}) = \sqrt{(3,48)^2 + (2,2 / \sqrt{12})^2 + (2,21)^2} = 4,2 \%$

Hvis flere SRM benyttes vil få forskjellige verdier for bias. Estimert bias (trinn 1) vil være gjennomsnittet av bias estimatene, s_{bias} beregnes fra de forskjellige bias estimatene og trinn 3 vil være gjennomsnittet av konfidensintervallene til de benyttede SRM. Usikkerheten til bias estimatet vil bli beregnet på følgende måte (se også avsnitt 5.2).

3	Bestem metode- og laboratoriebias	Bias SRM1 er 3,48 %, $s = 2,2$ ($n = 12$), $u(\text{Cref}) = 2,21$ % Bias SRM2 er -0,9 %, $s = 2,0$ ($n = 7$), $u(\text{Cref}) = 1,8$ % Bias SRM3 er 2,9 %, $s = 2,8$ ($n = 10$), $u(\text{Cref}) = 1,8$ % For bias $\text{RMS}_{\text{bias}} = 2,50$ (se formel side 16) Middel $u(\text{Cref}) = 1,9$ %
4	Omregn komponentene til standard usikkerhet $u(x)$	$u(\text{bias}) = \sqrt{(\text{RMS}_{\text{bias}})^2 + u(\text{Cref})^2}$ $= \sqrt{2,50^2 + 1,9^2} = 3,1\%$

5.2 Sammenlignende laboratorieprøvninger (slp)

I dette tilfellet brukes resultatene fra slp'er på samme måte som et referansemateriale, dvs til å estimere bias. For å få en noenlunde riktig estimering av bias fra slp-resultater, bør laboratoriet ha deltatt minst seks ganger innenfor et ikke for langt tidsrom.

Bias kan være både positive og negative. Selv om resultatene viser seg å gi positiv bias i enkelte tilfeller og negative i andre, kan alle bias-verdiene brukes til å estimere usikkerhetskomponenten, RMS_{bias} (root mean square av bias).

Framgangsmåten er meget lik den som benyttes for referansematerialer. En estimering av bias fra slp'er vil vanligvis inneholde flere mulige usikkerheter og blir derfor normalt noe høyere enn hvis SRM benyttes. Dette skyldes delvis at den sertifiserte verdi til et SRM vanligvis er bedre definert enn en nominell verdi i en slp. I enkelte tilfeller blir den beregnede usikkerhet $u(\text{Cref})$ fra en slp altfor høy og er uegnet til estimering av laboratoriets $u(\text{bias})$.

Usikkerhets komponent fra usikkerheten til den nominelle verdi, $u(\text{Cref})$	
Trinn	Eksempel
Finn standard avviket mellom laboratoriene, s_R	s_R har vært i gjennomsnitt 9 % i seks slp'er
Beregn $u(\text{Cref})$	Midlere antall deltakere = 12 $u(\text{Cref}) = s_R / \sqrt{n} = 9 / \sqrt{12} = 2,6$ %

Bias har vært 2 %, 7 %, -2 %, 3 %, 6 % og 5 % i de seks slp'ene der laboratoriet har deltatt.

3	Bestem metode- og laboratoriebias	$\text{RMS}_{\text{bias}} = 4,6$ % $u(\text{Cref}) = 2,6$ %
4	Omregn komponentene til standard usikkerhet $u(x)$	$u(\text{bias}) = \sqrt{(\text{RMS}_{\text{bias}})^2 + u(\text{Cref})^2}$ $= \sqrt{4,6^2 + 2,6^2} = 5,3$ %

5.3 Gjenvinning

Gjenvinningsforsøk, for eksempel gjenvinning av en standard tilsatt til en prøve i forbindelse med metodevalideringen, kan brukes til å estimere bias. På denne måten kan valideringsdata være en viktig del av estimeringen av måleusikkerheten.

I et forsøk var gjenvinningen av en tilsatt standard 95 %, 98 %, 97 %, 96 %, 99 % og 96 % for seks forskjellige prøvematiser. Gjennomsnittet er 96,8 %. Tilsetning av 0,5 ml ble utført med en mikropipette.

Usikkerhetskomponent fra definisjonen av 100 % gjenvinning, $u(C_{\text{gjenn}})$	
Trinn	Eksempel
Hovedkomponenter er konsentrasjon, $u(\text{conc})$ til standard, og volum tilsatt med mikropipette, $u(\text{vol})$	Sertifisert verdi $\pm 1,2$ % (95 % konfidensgrense) gir $u(\text{kons}) = 1,2/1,96 = 0,6$ %. $u(\text{vol})$ - Denne verdien kan vanligvis finnes i produsentens spesifikasjoner, eller bedre: bruk grensene som er spesifisert i ditt laboratorium. Maksimum bias 1 % (antar rektangulært intervall og finner derfor bidraget ved divisjon med $\sqrt{3}$), og repeterbarhet maksimum 0,5 %. $u(\text{vol}) = \sqrt{((1 / \sqrt{3})^2 + 0,5^2)} = 0,76$ %
Beregn $u(C_{\text{gjenn}})$	$\sqrt{(u(\text{kons})^2 + u(\text{vol})^2)} = \sqrt{(0,6^2 + 0,76^2)} = 1,0$ %

3	Bestem metode- og laboratoriebias	$\text{RMS}_{\text{bias}} = 3,44$ % $u(C_{\text{gjenn}}) = 1,0$ %
4	Omregn komponentene til standard usikkerhet $u(x)$	$u(\text{bias}) = \sqrt{(\text{RMS}_{\text{bias}}^2 + u(C_{\text{gjenn}})^2)}$ $= \sqrt{(3,44^2 + 1,0^2)} = 3,6$ %

6 Reproduserbarhet mellom laboratorier, s_R

Hvis kravet til måleusikkerhet er lavt kan det være mulig å bruke s_R fra slp direkte som en tilnærming av u_c (8). I dette tilfellet blir den ekspanderte usikkerhet $U = 2 \times s_R$. Dette kan være et altfor høyt estimat hvis laboratoriet er bedre enn gjennomsnittet – ”worst-case” scenario. Det kan også være et for lavt estimat på grunn av inhomogenitet i normale prøver eller variasjoner i de daglige prøvers matrise.

6.1 Data fra standardmetode

Hvis laboratoriet vil bruke en verdi direkte fra standardmetoden må laboratoriet vise at det er i stand til å arbeide i henhold til standardmetoden (8), altså vise at de har bias under kontroll og at de kan nå den repeterbarheten som er oppgitt i standarden s_r . Reproduserbarhet kan enten angis som ett standardavvik s_R eller som reproduserbarhetsgrense R , og da blir $s_R = R / 2,8$ (se definisjoner side 5).

Eksemplet nedenfor er hentet fra ISO/DIS 15586 ”Water Quality – Determination of trace elements by atomic absorption spectrometry with graphite furnace”. Matriksen er avløpsvann. Total usikkerhet i avløpsvann, u_c (= 27,5 %), kommer fra s_R i slp’en som det er referert til i metoden.

Tabell 1. ISO/DIS 15586 – Resultater fra slp – Cd i vann ved grafittovn AAS. Avløpsvannet er oppsluttet av deltakerne.

Cd		n	Antall avvikende verdier	Nominell verdi $\mu\text{g/l}$	Middel $\mu\text{g/l}$	Gjenfinning %	s_r %	s_R %
Syntetisk	Lav	33	1	0,3	0,303	101	3,5	17,0
Syntetisk	Høy	34	2	2,7	2,81	104	1,9	10,7
Ferskvann	Lav	31	2		0,527		2,9	14,9
Ferskvann	Høy	31	3		3,07		2,1	10,4
Avløpsvann		27	2		1,00		3,1	27,5

Parameter	Total usikkerhet, u_c	Ekspandert usikkerhet, U
Cd	$u_c = 27,5 \%$	$2 \times u_c = 55 \% \sim 50 \%$

6.2 Data fra slp

Slp’er gir verdifull informasjon ved evaluering av måleusikkerhet. Reproduserbarheten mellom laboratorier er normalt angitt direkte i rapporten fra prøvningen som s_R .

Disse data kan uten problemer brukes av et laboratorium (som har fått tilfredsstillende resultater) som standard usikkerhet for den analyserte parameter, forutsatt at man kan vise at analysen av prøvene dekker alle relevante usikkerhetskomponenter og trinn (se (9) avsnitt 5.4.6.3). Et standardavvik ved en slp, s_R , kan for eksempel brukes direkte som en total standard usikkerhet, u_c .

Tabell 2. Oversikt over resultater (middelverdier) fra 10 slp'er der laboratorium A har deltatt. Reproduserbarheten s_R er gitt i absolutte enheter, og $s_R\%$ i relative enheter.

Variabel	Midlere nominell verdi	Midlere % avvik Lab A	s_R	$s_R\%$	Antall labor	Utelatte
pH	7,64	-0,037	0,101		90	5
Ledningsevne, mS/m	12,5	-2,8	0,40	3,2	86	6
Alkalitet, mmol/l	0,673	2,3	0,026	3,9	60	3
Turbiditet, FNU	1,4	-9,1	0,1	7,1	44	3
Ammonium, $\mu\text{g/l}$	146	2,2	12,0	8,2	34	5
Nitrat, $\mu\text{g/l}$	432	-1,6	16,3	3,7	39	6

I tabell 2 ser vi for eksempel at gjennomsnittet for ledningsevne fra 10 slp'er er 12,5 mS/m. Det relative standardavviket for reproduserbarheten er 3,2 %, som er gjennomsnittet av (eller pooled) standardavvikene i de 10 slp'ene. Denne verdi kan brukes som et estimat for total usikkerhet, altså

$$u_c(\text{ledningsevne}) = s_R = 0,4 \text{ mS/m}, \text{ og } U = 2 \times 0,4 = 0,8 \text{ mS/m}.$$

Hvis vi tar resultatene for ammonium får vi en nominell middelvei på 146 $\mu\text{g/l}$, og vi ser at reproduserbarheten, s_R , er 8,8 %. Dermed er $U = 2 \times 8,8 = 17,6 \sim 18\%$ ved dette konsentrasjonsnivået.

Kommentar: I eksemplet i kapittel 3 er den ekspanderte usikkerhet for ammonium 6 % ved bruk av en automatisert metode i et laboratorium.

7 Eksempler

I dette kapittelet er det gitt praktiske eksempler på hvordan måleusikkerhet kan beregnes ved å bruke metoden i denne håndboken.

7.1 Ammonium i vann

Ammonium i vann er allerede behandlet i kapittel 3.2 og i kapittel 6.2. Rådata finnes i vedlegg 5.

Tabell 3. Måleusikkerhet for ammonium i vann – sammenligning av beregninger

Usikkerhetsberegninger basert på	Relativ ekspandert usikkerhet, U	Kommentarer
Kontrollprøve + slp	± 6 %	Usikkerhet for et godt laboratorium, nivå 200 µg/l
Slp	± 18 %	Generell usikkerhet blant laboratorier, nivå 150 µg/l

7.2 BOD i avløpsvann

Biokjemisk oksygenforbruk, BOD, er en standardparameter ved overvåking av avløpsvann. Dette eksemplet viser hvordan data fra den vanlige interne kvalitetskontrollen kan brukes sammen med SRM resultater, eller data fra slp'er, til å beregne reproduserbarheten og biaskomponenter til måleusikkerheten. En oversikt over resultatene finnes i Tabell 4.

Tabell 4. Måleusikkerhet for BOD i vann – sammenligning av beregninger.

Usikkerhetsberegninger basert på	Relativ ekspandert usikkerhet, U	Kommentarer
Kontrollprøve + SRM	± 10 %	
Kontrollprøve + slp	± 10 %	n =3, upålitelig estimat
Slp	± 16 %	Generell usikkerhet blant laboratorier

For BOD ved høye konsentrasjoner, hvor fortynningsmetoden benyttes, er de dominerende feilkildene selve oksygenmålingen og variasjoner i kvaliteten til podematerialet. Disse feilene vil bli inkludert i beregningene.

Rådataene fra den interne kvalitetskontrollen for BOD hvor det benyttes et SRM, er gjengitt i vedlegg 7. Disse brukes til beregningene nedenfor.

Laboratoriet har bare deltatt i tre slp'er de siste to årene (Tabell 5). Minst seks burde være nødvendig, så her estimerer vi den systematiske komponenten på to forskjellige måter - med SRM og med deltakelse i slp'er.

Tabell 5. BOD - resultater fra slp'er.

Slp	Nominell verdi	Laboratorie resultat	Bias	s _R	Antall laboratorier
	mg/l	mg/l	%	%	
1	154	161	+ 4,5	7,2	23
2	219	210	- 4,1	6,6	25
3	176	180	+ 2,3	9,8	19
Middelverdi			+ 0,9	7,87 ³	22,3
s(bias)			4,47	-	-

³ Hvis s_R eller antall deltakere varierer vesentlig fra en slp til en annen, vil det være riktigere å benytte et pooled standardavvik. I dette tilfelle hvor variasjonen i s_R er begrenset, beregner vi ganske enkelt den midlere s_R (det tilsvarende pooled standardavvik blir 7,82, en ubetydelig forskjell).

Eksempel A: BOD med intern kvalitetskontroll + et SRM (rådata i Vedlegg 7)

Trinn	Handling	Eksempel - BOD i avløpsvann
1	Spesifisere målestørrelsen	BOD i avløpsvann, målt med EN 1899-1 (fortynningsmetode, poding og ATU). Kravet til usikkerhet er ± 20 %.
2	Bestem u(R _w) A kontrollprøve B mulige trinn som ikke dekkes av kontrollprøven	A: Kontrollprøven, som er et SRM, gir en s = 2,6 % ved et nivå på 206 mg/l O ₂ . s = 2,6 % er også brukt ved fastsettelse av kontrollgrensene i kontrolldiagrammet. B: Analyse av kontrollprøven omfatter alle trinn i analysen etter prøvetaking.
3	Bestem metode- og laboratoriebias	SRM er sertifisert til 206 ± 5 mg/l O ₂ . Gjennomsnittsverdien i kontrolldiagrammet er 214,8. Således er det en bias på 8,8 mg/l = 4,3 %. s _{bias} er 2,6 % (n = 19) u(Cref) er 5 mg/l / 1,96 = 2,55, som tilsvarer 1,2 %
4	Omregn komponentene til standard usikkerhet u(x)	u(R _w) = 2,6 % $u(\text{bias}) = \sqrt{(\text{bias})^2 + (s_{\text{bias}}/\sqrt{n})^2 + u(\text{Cref})^2}$ $= \sqrt{(4,3)^2 + (2,6 / \sqrt{19})^2 + 1,2^2} = 4,5 \%$
5	Beregn kombinert standard usikkerhet, u _c	$u_c = \sqrt{(u(R_w))^2 + (u(\text{bias}))^2} = \sqrt{2,6^2 + 4,5^2} = 5,2 \%$
6	Beregn ekspandert usikkerhet, U = 2 × u _c	U = 2 × 5,2 = 10,4 ≈ 10 %

Eksempel B: BOD med intern kvalitetskontroll + resultater fra slp

Trinn	Handling	Eksempel - BOD i avløpsvann
1	Spesifisere målestørrelsen	BOD i avløpsvann, målt med EN 1899-1 (fortynningsmetode, poding og ATU). Kravet til usikkerhet er $\pm 20\%$.
2	Bestem $u(R_w)$ A kontrollprøve B mulige trinn som ikke dekkes av kontrollprøven	A: Kontrollprøven, som er et SRM, gir en $s = 2,6\%$ ved et nivå på 206 mg/l O_2 . $s = 2,6\%$ er også brukt ved fastsettelse av kontrollgrensene i kontrolldiagrammet. B: Analyse av kontrollprøven omfatter alle trinn i analysen etter prøvetaking.
3	Bestem metode- og laboratoriebias Data fra Tabell 5	$RMS_{bias} = 3,76$ Gjennomsnittlig $s_R = 7,9\%$, $n = 22,3$ $u(Cref) = s_R / \sqrt{n} = 7,9 / \sqrt{22,3} = 1,67\%$
4	Omregn komponentene til standard usikkerhet $u(x)$	$u(R_w) = 2,6\%$ $u(bias) = \sqrt{((RMS_{bias})^2 + u(Cref)^2)}$ $= \sqrt{(3,76^2 + 1,67^2)} = 4,11\%$
5	Beregn kombinert standard usikkerhet, u_c	$u_c = \sqrt{(u(R_w))^2 + (u(bias))^2} = \sqrt{(2,6^2 + 4,11^2)} = 4,86\%$
6	Beregn ekspandert usikkerhet, $U = 2 \times u_c$	$U = 2 \times 4,86 = 9,7 \approx 10\%$

7.3 PCB i sediment

I dette eksemplet estimeres $u(R_w)$ fra en kvalitetskontrollprøve og $u(\text{bias})$ (den systematiske komponenten) estimeres på to forskjellige måter: i det første eksemplet fra analyse av et SRM, og i det andre fra deltakelse i slp'er. I oversiktstabellen vil begge måter for beregning av $u(\text{bias})$ sammenlignes.

Ved denne analysen er opparbeidelse av prøvene en dominerende feilkilde (både for tilfeldige og systematiske feil), og det er derfor nødvendig at dette analysetrinnet inkluderes i beregningene. Antall slp'er altfor få til å gi en god estimering av denne usikkerheten.

Eksempel C: PCB med intern kvalitetskontroll + et SRM

Trinn	Handling	Eksempel - PCB i sediment
1	Spesifisere målestørrelsen	Summen av 7 PCB'er i sediment ved ekstraksjon og GC-MS (SIM). Kravet til ekspandert usikkerhet er $\pm 20\%$.
2	Bestem $u(R_w)$ A kontrollprøve B mulige trinn som ikke dekkes av kontrollprøven	A: Kontrollprøven, som er et SRM, gir en $s_{Rw} = 8\%$ ved et nivå på $150 \mu\text{g}/\text{kg}$ tørrstoff. $s_{Rw} = 8\%$ er også brukt ved fastsettelse av kontrollgrensene i kontrolldiagrammet. B: Analyse av kontrollprøven omfatter alle trinn i analysen unntatt tørking av prøven for bestemmelse av tørrstoffinnholdet. Usikkerhetsbidraget fra dette trinnet anses for å være lite og inkluderes ikke i beregningene.
3	Bestem metode- og laboratoriebias	SRM er sertifisert til $152 \pm 14 \mu\text{g}/\text{kg}$. Gjennomsnittsverdien i kontrolldiagrammet er 144. Således er det en bias = $5,3\%$ $s_{\text{bias}} = 8\%$ ($n = 22$) $u(\text{Cref}) = 14 \mu\text{g}/\text{kg} / 1,96 = 4,7\%$
4	Omregn komponentene til standard usikkerhet $u(x)$	$u(R_w) = 8\%$ $u(\text{bias}) = \sqrt{(\text{bias}^2 + (s_{\text{bias}} / \sqrt{n})^2 + u(\text{Cref})^2)}$ $= \sqrt{(5,3^2 + (8 / \sqrt{22})^2 + 4,7^2)} = 7,29\%$
5	Beregn kombinert standard usikkerhet, u_c	$u_c = \sqrt{(u(R_w))^2 + (u(\text{bias}))^2} = \sqrt{8^2 + 7,29^2} = 10,8\%$
6	Beregn ekspandert usikkerhet, $U = 2 \times u_c$	$U = 2 \times 10,8 = 21,6 \approx 22\%$

Eksempel D: PCB med intern kvalitetskontroll + slp resultater

Trinn	Handling	Eksempel - PCB i sediment
1	Spesifisere målestørrelsen	Summen av 7 PCB'er i sediment ved ekstraksjon og GC-MS (SIM). Kravet til ekspandert usikkerhet er $\pm 20\%$.
2	Bestem $u(R_w)$ A kontrollprøve B mulige trinn som ikke dekkes av kontrollprøven	A: Kontrollprøven, som er et SRM, gir en $s_{Rw} = 8\%$ ved et nivå på $150 \mu\text{g/kg}$ tørrstoff. $s_{Rw} = 8\%$ er også brukt som s ved fastsettelse av kontrollgrensene i kontrolldiagrammet. B: Analyse av kontrollprøven omfatter alle trinn i analysen unntatt tørking av prøven for bestemmelse av tørrstoffinnholdet. Usikkerhetsbidraget fra dette trinnet anses for å være lite og inkluderes ikke i beregningen.
3	Bestem metode- og laboratoriebias	Deltakelse i 3 slp'er med konsentrasjonsnivåer som er sammenlignbare med den interne kvalitetskontrollen. Bias ved de tre slp'ene har vært -2% , -12% og -5% . Gjennomsnittlig bias = -6% $RMS_{bias} = 7,6\%$ s_R ved de tre slp'ene har vært 12% , 10% og 11% , i gjennomsnitt $s_R = 11\%$ ($n = 14$) $u(Cref) = 11 / \sqrt{14} = 2,9\%$
4	Omform komponentene til standard usikkerhet $u(x)$	$u(R_w) = 8\%$ $u(bias) = \sqrt{(RMS_{bias})^2 + u(Cref)^2}$ $= \sqrt{(7,6)^2 + 2,9^2} = 8,1\%$
5	Beregn kombinert standard usikkerhet, u_c	$u_c = \sqrt{(u(R_w))^2 + (u(bias))^2} = \sqrt{8^2 + 8,1^2} = 11,4\%$
6	Beregn ekspandert usikkerhet, $U = 2 \times u_c$	$U = 2 \times 11,4 = 22,8 \approx 23\%$

Oversikt - beregning av måleusikkerhet for PCB (slp og SRM kombinert)

PCB i sedimenter ved ekstraksjon og GC-MS (SIM)

Måleusikkerheten U (95 % konfidensnivå) er estimert til ± 20 % (relativt) for 7 PCB'er i sedimenter ved et nivå på 150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørrvekt. Kundens krav er ± 20 %. Beregningene er basert på intern kvalitetskontroll der det benyttes en stabil prøve, SRM og deltakelse i et begrenset antall slp'er.

		Verdi	$u(x)$	Kommentarer
Reproduserbarhet innen laboratoriet, R_w				
Kontrollprøve middelverdi = 160 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørrvekt	$u(R_w)$	12,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ tørrvekt	8 %	
Andre komponenter		for små til å bli tatt med i beregningene		
Metode- og laboratoriebias				
Referanse- materiale		Bias: = 5,3 % $S_{\text{bias}} = 2,25$, $n = 22$ $u(\text{Cref}) = 4,7$ %	$u(\text{bias}) = 7,29$	$u(\text{bias}) = \sqrt{(\text{bias}/\sqrt{3})^2 + S_{\text{bias}}^2/\sqrt{n} + u(\text{Cref})^2}$
Slp'er $n = 3$		$\text{RMS}_{\text{bias}} = 7,6$ $u(\text{Cref}) = 2,9$ %	$u(\text{bias}) = 8,1$	$u(\text{bias}) = \sqrt{(\text{RMS}_{\text{bias}})^2 + u(\text{Cref})^2}$

Kombinert usikkerhet, u_c , er beregnet fra intern kvalitetskontroll og den maksimale bias fra slp'er.

Målestørrelse	Kombinert usikkerhet, u_c	Ekspandert usikkerhet, U
PCB	$u_c = \sqrt{(8^2 + 8,1^2)} = 11,4$ %	$2 \times u_c = 11,4 \times 2 = 22,8 \approx 23$ %

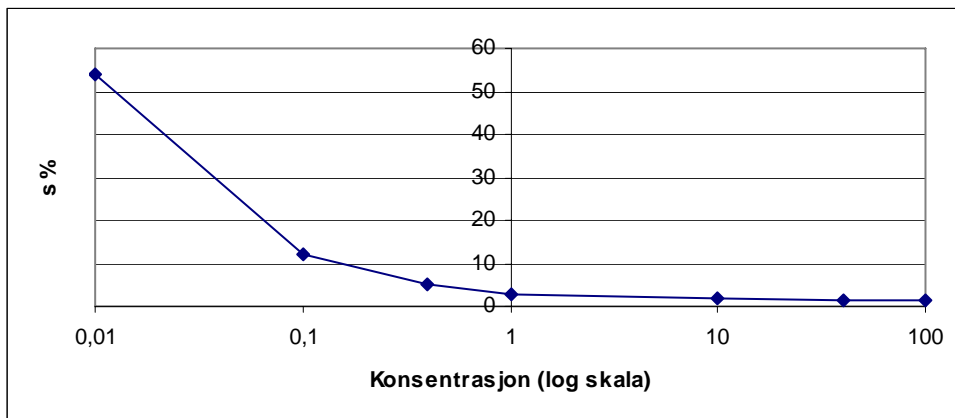
Konklusjon: I dette tilfellet gir beregning av den systematiske komponenten svært like resultater uansett om SRM eller slp'er benyttes. Noen ganger vil slp'er gi betraktelig høyere verdier, og det kan i slike tilfeller være riktigere å benytte resultatene fra bruken av SRM.

7.4 Konsentrasjonsområder

Måleusikkerheten vil normalt variere med konsentrasjonene, både uttrykt absolutt og relativt. Hvis konsentrasjonsområdet for de rapporterte data er stort, er det nødvendig å ta dette med i betraktning. For bestemmelse av bly i vann ble det gjennomført en gjenvinningstest en rekke ganger for å undersøke reproduserbarheten innen laboratoriet over hele måleområdet, da dette vanligvis er den største usikkerhetskomponenten i det lave området. Følgende resultater ble oppnådd:

Tabell 6. Reproduserbarhet innen laboratoriet og gjenvinning for Pb med ICP-MS ved forskjellige konsentrasjoner

Tilsetning, µg/l	Pb, % gjenvinning	s, %
0,01	109,7	53,8
0,1	125,2	12,1
0,4	91,8	5,0
1	98,4	3,0
10	98	1,7
40	100,5	1,3
100	105,5	1,4



Figur 4. Reproduserbarhet innen laboratoriet for Pb over hele måleområdet.

Man ser tydelig av disse resultatene at måleusikkerheten, som her er representert ved s, er sterkt konsentrasjonsavhengig. To framgangsmåter anbefales ved bruk av disse dataene:

- 1) Å dele opp måleområdet i flere deler, og benytte en fast, relativ måleusikkerhet eller absolutt usikkerhet – se Tabell 7

Tabell 7. Reproduserbarheten innen laboratoriet for Pb delt opp i tre konsentrasjonsområder

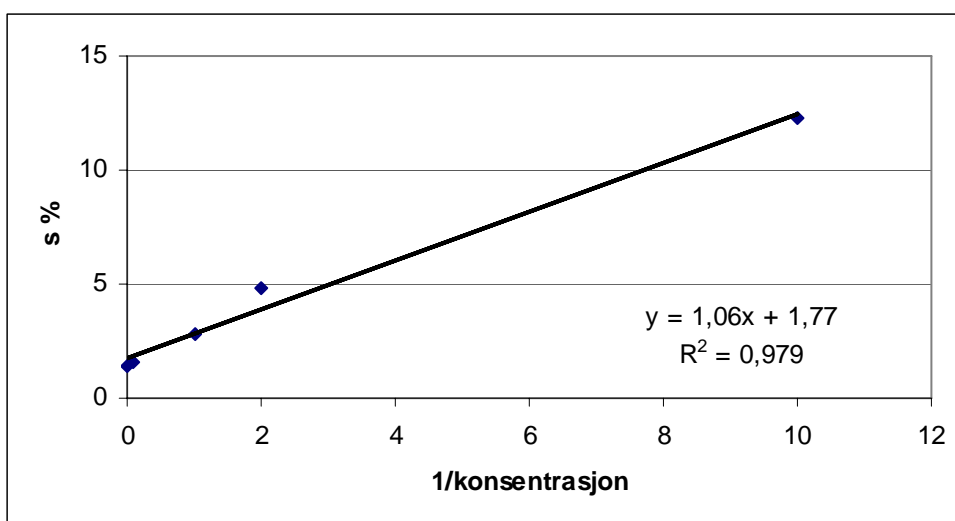
Måleusikkerhet for Pb		
Område (µg/l)	S(rel)	s(rel) eller (abs)
< 0,1	50 %	0,01 (µg/l)
0,1 - 10	10 %	10 %
> 10	2 %	2 %

I andre kolonne er angitt s relativ (i %). I tredje kolonne er også angitt s relativ, men en absolutt verdi anvendes for det laveste området nær deteksjonsgrensen.

- 2) Å benytte en ligning som beskriver hvordan måleusikkerheten varierer med konsentrasjonen.

I figur 5 er s % avsatt mot 1/konsentrasjonen, som gir en rett linje og en relativt enkel ligning.

Figur 5: Forholdet mellom reproduserbarheten innen laboratoriet og den inverse konsentrasjonen for Pb i området 01 - 100 µg/l.



Linjens formel viser at reproduserbarheten innen laboratoriet er lik 1,06 multiplisert med 1/konsentrasjonen pluss 1,77. Ved en konsentrasjon på 2 µg/l blir for eksempel reproduserbarheten innen laboratoriet $1,06 \times 1 / 2 + 1,77 = 2,3$ %. Når laboratoriet rapporterer til kunden kan man velge mellom å gjengi formelen eller (enklere for kunden) å beregne måleusikkerheten for hver måleverdi ved å benytte formelen. For mer informasjon se for eksempel (2).

8 Rapportering av usikkerhet

Dette er et eksempel på hvordan en datarapport kunne se ut, når måleusikkerheten har blitt beregnet og rapporteres sammen med dataene. Laboratoriets og akkrediteringsorganets logoer er utelatt, og rapporten inneholder ikke all informasjon som vanligvis kreves i en akkreditert rapport. For å gjøre det enkelt for kunden anbefales å bruke enten relative eller absolutte tall.

Analyserapport

Prøve identifikasjon: P1 - P4

Prøver mottatt: 14. desember 2002

Analyseperiode: 14 - 16 desember 2002

Resultater

NH₄-N (µg/l)

Prøve	Resultat	U	Metode
P1	103	± 5 %	23B
P2	122	± 5 %	23B
P3	12	± 10 %	23B
P4	14	± 10 %	23B

TOC (mg/l)

Prøve	Resultat	U	Metode
P1	40	± 4,0	12-3
P2	35	± 3,5	12-3
P3	10	± 1,0	12-3
P4	9	± 0,9	12-3

Signatur: Dr. Analytiker

Laboratoriet bør også ha et dokument som forklarer hvordan måleusikkerheten har blitt beregnet for de enkelte parameterne. Vanligvis bør dette sendes til alle regulære kunder, og andre kunder som ber om slik informasjon. Et eksempel er gitt nedenfor:

Notat om måleusikkerhet fra Dr. Analytikers laboratorium

Måleusikkerhet:

U = ekspandert usikkerhet, estimert fra kontrollresultater, slp'er og analyse av SRM, og det er benyttet en dekningsfaktor på 2 for å oppnå omtrent 95 % konfidensnivå.

NH₄-N: U er estimert til 5 % over 100 µg/l og 10 % under 100 µg/l.

TOC: U er estimert til 10 % over hele konsentrasjonsområdet.

Referanser:

- Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)
- Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM/CITAC Guide.
- Håndbok for beregning av målesikkerhet ved miljølaboratorier, NORDTEST Rapport TR 537.

9 Referanser

1. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. International Organization of Standardization, Geneva, Switzerland, 1st Edition 1993, Corrected and reprinted 1995.
2. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM/CITAC Guide, 2nd Edition, 2000.
3. Measurement Uncertainty in Testing, Eurolab Technical Report No.1/2002.
4. Interlaboratory comparison test data, personlig kommunikasjon, H.Hovind, NIVA, Norway.
5. International Vocabulary of Basic and General Terms i Metrology (VIM). ISO, 1993.
6. ISO/IEC 3534-1-2, Statistics - Vocabulary and Symbols Parts 1-2.
7. ISO 5725-1-6:1994, Accuracy (trueness and precision) of Measurement Methods and Results.
8. ISO/TDS 21748:2002, Guide to the Use of Repeatability, Reproducibility and Trueness Estimates in Measurement Uncertainty Estimation.
9. EN ISO/IEC 17025:2005, General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories.
10. ISO/TR 13530:1997, Water Quality - Guide to Analytical Quality Control for Water Analysis.
11. EN ISO 11732:1997, Water Quality - Determination of ammonium nitrogen by flow analysis (CFA and FIA) and Spectrometric Detection.
12. EA-4/16: Proposed "EA Guideline on the Expression of Uncertainty in Quantitative Testing". (www.european-accreditation.org).
13. ISO 8258, 1st Edition, 1991-12-15, Shewhart Control Charts.
14. V.J. Barwick, L.R. Ellison, Analyst 1999, 124, 981 - 990.
15. E. Hund, D.L. Massart and J. Smeyers-Verbeke, Operational Definitions of Uncertainty. TrAC 2001, 20 (8).

10 Vedlegg

Vedlegg 1: Tomt flytskjema for beregninger

Før start: Identifiser alltid de dominerende feilkildene, for å sikre at de blir inkludert i beregningene.

Trinn	Handling	Resultat for målestørrelse
1	Spesifisere målestørrelsen	<i>Målestørrelse</i> i matrise med <i>metode</i> . Kundens krav til ekspandert usikkerhet er $\pm ?$ %.
2	Bestem $u(R_w)$ A kontrollprøve B mulige trinn som ikke dekkes av kontrollprøven	A:. B:
3	Bestem metode- og laboratoriebias	
4	Omregn komponentene til standard usikkerhet $u(x)$	
5	Beregn kombinert standard usikkerhet, u_c	
6	Beregn ekspandert usikkerhet, $U = 2 \times u_c$	

Vedlegg 2: Tom sammendragstabell for beregning av måleusikkerhet

Bestemmelse av *målestørrelse* i *matriks* med *metode*.

Måleusikkerheten U (95 % konfidensnivå) er estimert til $\pm ?$ % (relativt) for *målestørrelse* i *matriks* ved et nivå på $? \text{ enheter}$. Kundens krav er $\pm ?$ %. Beregningene er basert på kontrollprøver / kontrollgenser / SRM / slp-data / annet.

		Verdi	Relativ $u(x)$	Kommentarer
Reproduserbarhet innen laboratoriet, R_w				
Kontrollprøve $\bar{x} = \text{kons enhet}$	s_{Rw}			
Andre komponenter				
Systematiske komponenter				
Referanse-materiale	bias			
Slp	bias			
Gjenvinningstest	bias			
Reproduserbarhet mellom laboratoriene				
Slp	s_R			
Standard metode	s_R			

Kombinert usikkerhet, u_c , er beregnet fra $?$ og bias fra $?$.

Målestørrelse	Kombinert usikkerhet, u_c	Ekspandert usikkerhet, U
		$2 \times u_c =$

Vedlegg 3: Feilmodellen som benyttes i denne håndboken

Denne modellen er en forenkling av modellen som er presentert i ISO guiden (8):

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

y	måleresultatet til prøven
m	forventet verdi for y
δ	metodebias
B	laboratoriebias - usikkerheten for disse er kombinert til u(bias)
e	tilfeldige feil ved reproduserbare betingelser innen laboratoriet, R_w

Estimering av usikkerhet i kapitlene 3 til 5

$$u(y)^2 = S_{Rw}^2 + u(\text{bias})^2$$

S_{Rw}^2	Den estimerte variansen til e under reproduserbare betingelser innen laboratoriet (intermediær presisjon). I ISO guiden er repeterbarhet, s_r , brukt som estimat av e.
$u(\text{bias})^2$	Den estimerte variansen til metodebias og laboratoriebias.

Estimering av usikkerhet i kapittel 6

Den kombinerte usikkerhet $u(y)$ eller u_c kan også estimeres fra reproduserbarhetsdata.

$$u(y)^2 = s_L^2 + s_r^2 = s_R^2 - \text{likning A6 i referanse (8)}$$

der s_R^2 er den estimerte variansen under reproduserbare forhold, og der s_L^2 er enten den estimerte variansen til B hvis en metode benyttes av alle laboratoriene, eller en estimert varians av B og δ hvis flere forskjellige metoder har blitt brukt i slp'en, og s_r^2 er den estimerte varians til e.

Kommentarer

For prøver som ikke er homogene og har stor variasjoner i matriks, kan estimering av måleusikkerheten bli for lav. Vi anbefaler derfor å benytte repeterbarhetsgrensen for analyse av dobbeltprøver, $r = 2,8 \times s_r$, til kontroll av inhomogene prøver.

Vedlegg 4. Usikkerhet fra bias for NH₄-N i kapittel 3.2

Resultater for et laboratorium ved slp for NH₄-N i vann.

	Nominell verdi x_{ref}	Laboratriets resultat x_i	Bias	s_R	Antall deltakere
	mg/l	mg/l	%	%	
1999 - 1	81	83	2,4	10	31
- 2	73	75	2,7	7	36
2000 - 1	264	269	1,9	8	32
- 2	210	213	1,4	10	35
2001 - 1	110	112	1,8	7	36
- 2	140	144	2,9	11	34
Middelverdi			2,18	8,8	34
u(RMS)			2,21	-	-

$$u(\text{RMS}) \text{ fra bias} = \sqrt{(\sum \text{bias}_i^2/n)} = \sqrt{((2,4^2 + 2,7^2 + \dots + 2,9^2)/6)} = 2,21 \% \text{ (rel)}$$

$$u(\text{Cref}) = s_R / \sqrt{n} = 8,8 / \sqrt{34} = 1,5 \% \text{ (rel)} \quad (n \text{ er middelverdien av antall deltakere})$$

En t-test viser at bias (+ 2,18) ikke er signifikant ($t = 0,6$). For ikke å gjøre beregningene for kompliserte, når bias er liten, utføres vanligvis ikke noen t-test.

Vi benytter gjennomsnittet av s_R . Hvis forskjellen i antall deltakende laboratorier og s_R er meget stor, skal man benytte pooled standardavvik. I så fall er pooled standardavvik 8,9 % for s_R , altså tilsvarende gjennomsnittet 8,8 %.

Vedlegg 5: Rådata for NH₄-N i kapittel 4.3

Estimering av standardavvik ut fra variasjonsbredden omtales i Vedlegg 8.

Konsentrasjon < 15 µg/l.

Prøve	X1	X2	$X = (X_{i1} + X_{i2})/2$	$d = X_{i1} - X_{i2}$	$100 \times d /X = r\%$
1	7,46	7,25	7,355	0,210	2,855
2	9,01	9,17	9,090	-0,160	1,760
3	3,6	3,1	3,35	0,500	14,925
4	6,48	6,48	6,480	0,000	0,000
5	14,49	14,12	14,305	0,370	2,587
6	10,84	9,89	10,365	0,950	9,165
7	4,61	5,0	4,805	-0,390	8,117
8	2,6	2,42	2,510	0,180	7,171
9	2,8	2,62	2,710	0,180	6,642
10	5,84	6,19	6,015	-0,350	5,819
11	2,12	2,5	2,310	-0,380	16,450
12	2,3	2,11	2,205	0,190	8,617
13	2,52	2,89	2,705	-0,370	13,678
14	3,71	3,71	3,710	0,000	0,000
15	7,43	7,73	7,430	0,000	0,000
16	8,83	8,51	8,670	0,320	3,691
17	9,12	8,79	8,955	0,330	3,685
18	8,24	7,9	8,070	0,340	4,213
19	2,62	2,78	2,700	-0,160	5,926
20	3,33	3,33	3,330	0,000	0,000
21	2,69	2,69	2,690	0,000	0,000
22	12,09	12,09	12,090	0,000	0,000
23	4,24	4,24	4,240	0,000	0,000
24	10,49	10,64	10,565	-0,150	1,420
25	3,68	3,52	3,600	0,160	4,444
26	9,37	9,37	9,370	0,000	0,000
27	2,22	2,06	2,140	0,160	7,477
28	6,1	6,1	6,100	0,000	0,000
29	2,96	2,86	2,91	0,100	3,436
30	14,02	13,7	13,860	0,320	2,309
31	4,24	3,62	3,930	0,620	15,776
32	5,1	4,61	4,855	0,490	10,093
33	2,78	2,62	2,700	0,160	5,926
34	8,52	6,81	7,665	1,710	22,309
35	12,82	14,05	13,435	-1,230	9,155
36	3,17	2,4	2,785	0,770	27,648
37	11,28	11,43	11,355	-0,150	1,321
38	14,31	13,82	14,065	0,490	3,484
39	4,01	4,48	4,245	-0,470	11,072
40	3,27	3,58	3,425	-0,310	9,051
41	9,98	10,29	10,135	-0,310	3,059
42	12,56	13,66	13,110	-1,100	8,391
43	3,35	2,88	3,115	0,470	15,088
Middel			6,449		6,4363

$$s(r) \% = \text{middel } (r \%) / 1,128 = 5,71 \% \quad (\text{Se tabell Vedlegg 8})$$

Konsentrasjon > 15 µg/l.

Prøve	X1	X2	$X = (X_{i1} + X_{i2})/2$	$d = X_{i1} - X_{i2}$	$100 \times d /X = r\%$
1	37,62	36,85	37,235	0,770	2,068
2	16,18	16,56	16,370	-0,380	2,321
3	28,82	28,65	28,735	0,170	0,592
4	4490	4413	4451,5	77,000	1,730
5	135,7	124,7	130,20	11,000	8,449
6	62,56	62,25	62,405	0,310	0,497
7	158,9	159,2	159,05	-0,300	0,189
8	16540	16080	16310	460,00	2,820
9	31,26	30,12	30,690	1,140	3,715
10	58,49	60,11	59,300	-1,620	2,732
11	740,5	796,2	768,35	-55,700	7,249
12	130,3	126,9	128,60	3,400	2,644
13	29,35	29,19	29,270	0,160	0,547
14	1372	1388	1380,0	-16,000	1,159
15	36,55	44,74	40,645	-8,190	20,150
16	22,57	23,37	22,970	-0,800	3,483
17	34,75	33,15	33,950	1,600	4,713
18	92,93	94,01	93,470	-1,080	1,155
19	40,6	42,23	41,415	-1,630	3,936
20	80,36	86,36	83,36	-6,000	7,198
21	15,76	18,54	17,150	-2,780	16,210
22	78,22	73,76	75,990	4,460	5,869
23	48,89	50,91	49,900	-2,020	4,048
24	17,65	16,72	17,185	0,930	5,412
25	36,56	35,30	35,930	1,260	3,507
26	51,89	52,2	52,045	-0,310	0,596
27	197,5	206,5	202,00	-9,000	4,455
28	70,32	69,22	69,770	1,100	1,577
29	29,99	30,62	30,305	-0,630	2,079
30	31,90	32,36	32,130	-0,460	1,432
Middel			816,331		4,0843

$$s(r) \% = \text{middel } (r \%) / 1,128 = 3,62 \%$$

Vedlegg 6: Rådata for oksygen i kapittel 4.4

Data til Figur 3. Variasjonsbredden er differansen mellom Resultat 1 og Resultat 2.

Resultat 1 mg/l	Resultat 2 mg/l	Variasjonsbredde mg/l
8,90	8,91	-0,01
8,99	9,01	-0,02
8,90	8,90	0,00
9,11	9,12	-0,01
8,68	8,64	0,04
8,60	8,51	0,09
8,81	8,81	0,00
8,02	8,00	0,02
7,05	7,08	-0,03
6,98	7,01	-0,03
7,13	7,16	-0,03
6,79	6,78	0,01
6,55	6,53	0,02
4,68	4,68	0,00
5,28	5,33	-0,05
7,42	7,40	0,02
7,62	7,63	-0,01
5,88	5,88	0,00
6,03	6,06	-0,03
6,33	6,33	0,00
5,90	5,90	0,00
6,24	6,27	-0,03
6,02	6,02	0,00
9,13	9,11	0,02
9,10	9,14	-0,04
8,50	8,44	0,06
8,73	8,71	0,02
8,09	8,09	0,00
7,56	7,58	-0,02
6,30	6,32	-0,02
6,43	6,44	-0,01
7,25	7,34	-0,09
7,28	7,31	-0,03
8,00	8,03	-0,03
8,38	8,29	0,09
8,23	8,29	-0,06
9,09	9,08	0,01
9,37	9,36	0,01
9,38	9,37	0,01
9,32	9,25	0,07
8,47	8,49	-0,02
8,27	8,28	-0,01
8,37	8,31	0,06
8,09	8,15	-0,06
8,05	8,03	0,02
7,38	7,40	-0,02
7,49	7,49	0,00
4,52	4,49	0,03
4,45	4,44	0,01
4,29	4,27	0,02

Midlere variasjonsbredde -0,001
Standardavviket til variasjonsbredden 0,036

Vedlegg 7: Rådata for BOD i eksempel 7.2

Resultater i forbrukt oksygen i mg/l. Den sertifiserte verdi for SRM er 206 ± 5 mg/l O₂. Da man alltid rapporterer gjennomsnittet for to resultater for rutineprøver, er også s beregnet fra gjennomsnittet av hver dobbeltprøve i den interne kvalitetskontrollen.

Dato	Resultat	Resultat	Gjennomsnitt
19/02	218,9	214,7	216,8
01/03	206,4	220,8	213,6
13/03	221,1	210,1	215,6
02/04	215,0	206,5	210,7
14/08	194,9	218,0	206,5
05/09	218,6	216,5	217,6
19/09	223,8	212,1	218,0
16/10	215,5	213,0	214,3
07/11	196,2	214,9	205,6
28/11	210,8	206,8	208,8
11/12	228,4	222,7	225,5
13/12	206,7	229,0	217,8
15/01	207,0	208,4	207,7
22/01	224,4	213,6	219,0
30/01	201,0	214,0	207,5
11/02	218,8	223,1	220,9
06/03	216,6	218,2	217,4
18/09	206,3	227,9	217,1
02/10	215,2	226,1	220,7

Middelverdi	214,8
Standardavvik	5,58
s %	2,60

Vedlegg 8: Estimering av standardavvik fra variasjonsbredde

Antall prøver	Faktor d_2	Estimering av standardavvik fra variasjonsbredde (maks - min), (1) og (13, side 11)
n = 2	1,128	Standardavviket, s , kan estimeres fra $s = (\text{maks} - \text{min}) / d_2$ hvor d_2 er avhengig av antallet målinger (n)
n = 3	1,6936	
n = 4	2,059	
n = 5	2,326	
n = 6	2,534	
n = 7	2,704	
n = 8	2,847	
n = 9	2,970	
n = 10	3,078	
Til sammenligning		
Rektangulært intervall	3,464	
95 % konfidensgrense	3,92	



Norsk institutt for vannforskning

Gaustadalléen 21 • 0349 Oslo
Telefon: 02348 • Faks: 22 18 52 00
www.niva.no • post@niva.no

Stiftelsen Norsk institutt for vannforskning (NIVA) er et nasjonalt forskningsinstitutt. Instituttet utfører forskning, undersøkelser, utviklingsarbeid og utredninger, og bidrar i stadig økende grad med kunnskap om, og løsninger på, internasjonale vannfaglige spørsmål.

NIVA rapport 5576 - 2008
ISBN 978-82-577-5311-5a