



OA03

MERILNA NEGOTOVOST PRI VZORČENJU IN KEMIJSKEM PRESKUŠANJU

Kazalo

1	SPLOŠNO	2
2	STANDARD SIST EN ISO/IEC 17025	2
3	RAZLAGA POJMOV	3
4	MERILNA NEGOTOVOST PRI KEMIJSKEM PRESKUŠANJU	6
4.1	Uvod	6
4.2	Postopek ovrednotenja merilne negotovosti preskušanja po GUM	7
4.3	Ovrednotenje merilne negotovosti preskušanja z uporabo podatkov validacije in kontrole kakovosti	9
4.4	Izračun celotne (laboratorijske) merilne negotovosti iz obnovljivosti znotraj laboratorija in negotovosti biasa	12
4.5	Poročanje rezultatov kvantitativnih preskušanj	12
4.6	Vzorčenje	12
5	SPREMEMBE GLEDE NA PREJŠNJO IZDAJO	17
6	PREHODNE ODLOČBE	18
7	OBVLADOVANJE DOKUMENTA	18
8	LITERATURA	18

1 SPLOŠNO

Dokument se upošteva kot strokovna razlaga zahtev standarda SIST EN ISO/IEC 17025 [ref 1] za laboratorije, ki izvajajo vzorčenja in/ali kemijska preskušanja. Namenjen je laboratorijem kot smernice za izpolnitev zahtev za akreditacijo, kot tudi ocenjevalcem za ocenjevanje teh laboratorijev.

Pristopi in metode vrednotenja merilne negotovosti so na večini področij kemijskega preskušanja že znani in ustaljeni. V primeru, ko narava preskusne metode onemogoča natančno ovrednotenje merilne negotovosti (po postopkih iz GUM [ref 5]) in laboratorij izvede oceno merilne negotovosti ob upoštevanju teoretičnih osnov preskusne metode in praktično ugotovljenih zmogljivosti [ref 1, 7.6.3], si lahko pomaga s standardom ISO 21748 [ref 6] in serijo standardov ISO 5725 [ref 7–12].

V SIST EN ISO/IEC 17025:2017 so izrecno omenjene tudi zahteve po ovrednotenju prispevkov iz vzorčenja. Pričakovati je, da se bodo metodologije še razvijale. Zato naj laboratoriji, ki izvajajo vzorčenje, ovrednotijo prispevek merilne negotovosti, ki izhaja iz vzorčenja na osnovi razpoložljivih podatkov ter upoštevajoč pristop, ki je trenutno uveljavljen na zadevnem podpodročju, hkrati pa sledijo razvoju novih pristopov ter ga upoštevajo. V poglavju 4 je opisan razmeroma enostaven in splošno uporaben pristop k ovrednotenju merilne negotovosti, ki izhaja iz vzorčenja in/ali kemijskega preskušanja.

2 STANDARD SIST EN ISO/IEC 17025

Zahteve glede ovrednotenja merilne negotovosti standard SIST EN ISO/IEC 17025:2017 določa v poglavju 7.6, vendar pa je merilna negotovost obravnavana tudi v drugih poglavjih (npr. 3.8, 6.4.1, 6.4.5, 6.4.6, 6.5.1, 7.2.1.1, 7.2.2.1 f), 7.2.2.3, 7.5.1, 7.8.3.1 c) in 7.8.5 f)). Standard zahteva, da laboratorij uporabi primerne metode in postopke za ovrednotenje merilne negotovosti [ref 1, 7.2.1.1]. V opombah SIST EN ISO/IEC 17025 je podana usmeritev na dodatne informacije v ISO/IEC Vodilo 99:2012 [ref 3], seriji standardov ISO 5725 [ref 7–12] in ISO 21748 [ref 6].

Iz zgoraj citiranih poglavij prepoznamo naslednja stališča:

- Za vsako preskušanje je treba prepoznati vse komponente, ki prispevajo k merilni negotovosti, in jih primerno ovrednotiti.
- Potrebno je izvesti smiselno ovrednotenje merilne negotovosti, osnovano na obstoječem poznavanju metode in na izkušnjah.
- Uporabljajo se lahko obstoječi podatki in znanje (npr. podatki, pridobljeni pri validaciji/verifikaciji metode, kontrolne karte iz notranje kontrole kakovosti, rezultati sodelovanja v medlaboratorijskih primerjavah, rezultati preskušanja referenčnih materialov, podatki iz literature).
- Kadar se rezultat ne nanaša le na vzorec, kot ga je laboratorij prejel, je treba v ovrednotenje merilne negotovosti vključiti prispevek vzorčenja k merilni negotovosti rezultata [ref 1, 7.6.1]. Laboratorij, ki poroča o vzorčenju, mora v poročilu navesti informacije, potrebne za ovrednotenje tega prispevka [ref 1, 7.8.5 f)].
- Verifikacija (preverjanje, overjanje) ali validacija metode vključujeta tudi ovrednotenje merilne negotovosti, osnovano na teoretičnih principih in eksperimentalnih podatkih, in dokaze, da laboratorij dosega ciljno merilno negotovost [ref 1, 7.2.2.1 f), 7.2.2.3].

- Pri izbiri merilne opreme, opredelitvi zahtev glede kalibracije te opreme ter pri izbiri referenčnih materialov je treba imeti v mislih prispevek k merilni negotovosti rezultata preskušanja, ki ga prinaša uporaba te opreme [ref 1, 6.4.1, 6.4.5, 6.5.1].
- Laboratoriji morajo zagotoviti, da tehnični zapisi vsebujejo vse podatke, ki vplivajo na rezultat preskušanja, in z njim povezano merilno negotovostjo [ref 1, 7.5.1].
- Laboratoriji morajo poročati merilno negotovost v primeru, ko to zahteva odjemalec, ko vpliva na veljavnost ali uporabo rezultatov za predviden namen in še posebej, ko merilna negotovost vpliva na skladnost z mejno vrednostjo [ref 1, 7.8.3.1 c)].

3 RAZLAGA POJMOV

Kjer je v angleškem terminu zaveden izraz »measurement«, je v slovenski različici zaradi praktičnosti podan okrajšan prevod, ki je uporabljen v nadaljevanju besedila (npr. measurement accuracy kot točnost in ne kot merilna točnost). Pri definicijah se je uporabilo vodilo SIST-V ISO/IEC Vodilo 99:2012, ki je prevod JCGM 200:2012 [ref 3]. Kjer termina ni bilo zavedenega v [ref 3], je uporabljena terminologija iz JCGM 100:2008 [ref 5] in terminologija iz [ref 32], kjer terminologija spada pod področje kemijskega preskušanja, je nadgrajena z Eurachem Guide [ref 4].

Merjenec (measurand) [ref 3] je veličina, ki naj bi se merila.

PRIMER: Parni tlak danega vzorca vode pri 20°C.

OPOMBA: Če je treba, vsebuje specifikacija merjene veličine tudi navedbo drugih veličin, kot so čas, temperatura in tlak.

Opomba 4 (iz SIST ISO 99): V kemiji se za izraz »merjenec« včasih uporabljata izraz »analit« ali ime snovi oziroma spojine. Taka raba je napačna, saj se ta dva izraza ne nanašata na veličine.

Matriks (matrix) [ref 2] so vse sestavine v vzorcu razen analita.

Preverjanje (verification) [ref 1] pridobitev objektivnih dokazov, da dani primerek izpolnjuje opredeljene zahteve.

Validacija (validation) [ref 3] je preverjanje, da so izpolnjene vnaprej postavljene posebne zahteve za predvideno uporabo. Validacija metode je podroben postopek eksperimentalnega preverjanja in dokumentiranje ustreznih dokazov, da je metoda primerna za reševanje določenega analiznega problema. Standardne metode so validirane za predvideno uporabo. Validirati je treba vse nestandardne metode in standardne metode, ki se uporabljajo izven obsega, predvidenega v standardu. Validirati je treba tudi vse metode vzorčenja in rokovanja z vzorci, če niso del standardne metode.

Referenčna vrednost veličine μ (reference quantity value) [ref 3] je vrednost veličine, ki se uporabi kot podlaga za primerjavo z vrednostmi istovrstnih veličin. Ustreza pravi vrednosti rezultata, če je le ta znana, oziroma določljiva. V nekaterih primerih se pravo vrednost določi s konsenzom, to je, se jo pripiše.

Prava vrednost veličine (true quantity value) [ref 3] je vrednost veličine, ki ustreza definiciji veličine, ki se z določeno verjetnostjo nahaja znotraj intervala, ki ga opisuje merilna negotovost. Prava vrednost ustreza idealni izvedbi meritve in ima tudi sama svojo merilno negotovost. V primeru, če je merilna

negotovost prave vrednosti zanemarljiva v primerjavi z merilno negotovostjo rezultata, lahko predpostavimo eno samo pravo vrednost.

Točnost (measurement accuracy) [ref 3] je merilo za odstopanje posameznega rezultata meritve od prave vrednosti. To je kvalitativni pojem, povezan z verifikacijo ocenjene merilne negotovosti. Ustrezen kvantitativni pojem je merilna negotovost.

Pravilnost (measurement trueness) [ref 3] je merilo za odstopanje povprečja velikega števila izvedenih meritev od prave vrednosti. To je kvalitativni pojem, povezan z verifikacijo ocenjenega biasa, izpeljave ocene so podane v ISO 5725. Ustrezen kvantitativen pojem za ovrednotenje je bias.

Napaka (measurement error) [ref 3] je odstopanje posameznega rezultata preskušanja od prave vrednosti.

Sistematična napaka (systematic measurement error) [ref 3] je komponenta napake, ki se s povečevanjem števila ponovitev ne zmanjšuje ali pa se predvidljivo spreminja.

Naključna napaka (random measurement error) [ref 3] je del odstopanja, ki se ga s ponavljanjem meritev zmanjšuje, ker je povprečna vrednost večkrat ponovljenih meritev bližje pravi vrednosti.

Odstopanje (bias) [ref 5] je razlika med povprečjem velikega števila ponovitev preskušanj in referenčno vrednostjo. Običajno ga določimo z ustreznimi referenčnimi materiali (podoben matriks in koncentracijsko območje).

Odstopanje merilnega instrumenta (bias of a measuring instrument) [ref 3] je razlika med povprečjem velikega števila odčitkov merilnega instrumenta in referenčno vrednostjo.

OPOMBA: Odstopanje merilnega instrumenta se navadno oceni na podlagi povprečne vrednosti napake kazanja pri ustreznem številu ponovljenih meritev.

Natančnost (measurement precision) [ref 3] je kvalitativni pojem in predstavlja sposobnost ponovitve meritve pod vnaprej določenimi pogoji: ponovljivost (repeatability conditions of measurement) [ref 3], obnovljivost znotraj laboratorija (intermediate precision conditions of measurement) [ref 3], ali obnovljivost (reproducibility conditions of measurement) [ref 3]. Ustrezen kvantitativen pojem, ki jih opredeljuje, je standardni odmik (standard deviation) [ref 3] (s_r – za ponovljivost, $s_{(Rw)}$ – za obnovljivost znotraj laboratorija in s_R – za obnovljivost).

Medlaboratorijsko primerjalno preskušanje (interlaboratory comparison, ILC) [ref 1] je organizacija, izvedba in ovrednotenje preskusov na enakih ali podobnih vzorcih s sodelovanjem dveh ali več laboratorijev v skladu z vnaprej določenimi pogoji.

Preverjanje usposobljenosti (proficiency testing, PT) [ref 1] je preverjanje usposobljenosti laboratorija za izvajanje preskušanja z medlaboratorijskim primerjalnim preskušanjem.

Referenčni etalon (reference standard) [ref 3] je etalon, na splošno največje meroslovne kakovosti, ki je na voljo na danem kraju ali v dani organizaciji in je osnova za merjenje na tem mestu.

Referenčni material (reference material, RM) [ref 3] je material ali snov, ki je dovolj homogena in katere ena ali več lastnosti je dovolj dobro ugotovljenih, da se lahko uporablja za umerjanje naprave, ocenjevanje merilne metode ali za pripisovanje vrednosti materialom. Referenčnemu materialu ni nujno določena pripisana vrednost, v takem primeru ga lahko uporabimo le za ugotavljanje ponovljivosti.

OPOMBA: Referenčni material je lahko v obliki čistega plina, tekočine, trdnine ali mešanice le teh.

Primeri so: voda za umerjanje viskozimetrov, safir kot sredstvo za umerjanje toplotne kapacitete v kalorimetriji in raztopine, ki se uporabljajo za umerjanje v kemični analizi.

Certificirani referenčni material (certified reference material, CRM) [ref 3] je referenčni material s priloženo dokumentacijo (certifikatom), ki jo izda pooblaščen organ, ki z uporabo veljavnih postopkov zagotavlja eno ali več pripisanih vrednosti s pripadajočimi negotovostmi in sledljivostmi.

Merilna negotovost (uncertainty of measurement) [ref 3] je parameter, ki je povezan z merilnim rezultatom in označuje območje raztrosa vrednosti, ki jih je mogoče upravičeno pripisati merjeni veličini. Znotraj tega območja se z določeno stopnjo verjetnosti nahaja prava vrednost rezultata.

OPOMBE:

1. Ta parameter je lahko na primer standardni odmik (ali njegov večkratnik) ali polovična širina intervala, ki ima določeno stopnjo zaupanja.
2. V splošnem vsebuje merilna negotovost več komponent. Nekatere se lahko ovrednotijo s statistično porazdelitvijo rezultatov za niz meritev in označijo z eksperimentalnim standardnim odklikom (tip A). Druge komponente, ki jih je prav tako mogoče označiti s standardnim odklikom, so ocenjene iz privzetih porazdelitev (normalna, kvadratna, trikotna) verjetnosti na podlagi izkušenj ali drugih podatkov (tip B).
3. Razume se, da je merilni rezultat najboljša ocena vrednosti merjene veličine in da na raztros vplivajo vse komponente negotovosti, skupaj s tistimi, ki izvirajo iz sistematičnih vplivov, kot so npr. komponente, povezane s korekcijami in referenčnimi etaloni.

Standardna negotovost (standard uncertainty, u) [ref 5] je negotovost rezultata meritve, izražena kot standardni odmik.

Kombinirana standardna negotovost (combined standard uncertainty, uc) [ref 5] rezultata dobimo s kombinacijo vseh komponent negotovosti, ovrednotenih z upoštevanjem matematičnih pravil o širjenju negotovosti (law of propagation of uncertainty).

Razširjena negotovost (expanded uncertainty, U) [ref 5] je interval, v katerem je rezultat z določeno stopnjo zaupanja. U dobimo z množenjem kombinirane standardne negotovosti s faktorjem pokritja k. Izbira faktorja k je odvisna od stopnje zaupanja (za stopnjo zaupanja 95% je v primeru normalne porazdelitvene funkcije $k=2$).

Umerjanje, kalibracija (calibration) [ref 3] je niz operacij za ugotavljanje povezave med vrednostmi, ki jih kaže merilni instrument ali merilni sistem, oziroma vrednostmi, ki jih predstavlja opredmetena mera ali referenčni material, in pripadajočimi vrednostmi, realiziranimi z etaloni, pod določenimi pogoji.

OPOMBE:

- Rezultat umerjanja omogoča bodisi pripis vrednosti merjenih veličin kazanju merilnega instrumenta bodisi določanje korekcij glede na kazanje.
- Z umerjanjem je mogoče ugotoviti tudi druge meroslovne lastnosti, na primer učinek vplivnih veličin.
- Rezultat umerjanja se lahko zapiše v listini, ki jo včasih imenujemo certifikat o umerjanju ali poročilo o umerjanju.

POJASNILO:

Razlikovati je treba med:

- preverjanjem inštrumenta, ki ga običajno opravi usposobljen zunanji izvajalec. Ta lahko za namen preverjanja inštrumenta izvede tudi kalibracijo merilnega sistema ali posameznih delov in izda o

opravljenem preverjanju poročilo, s katerim laboratorij dokazuje, da so karakteristike inštrumenta v skladu s specifikacijami proizvajalca, in

- interno dnevno kalibracijo (umerjanjem) v laboratoriju z referenčnimi materiali, s katero se zagotavlja meroslovna sledljivost rezultata [ref 1, 6.5.3].

Kontrolni vzorec (QC sample) [ref 4] je po lastnostih čim bolj podoben CRM, le da je pripravljen z internimi postopki. Poznana je prava vrednost, s čim manjšo merilno negotovostjo, je dovolj stabilen in vsebuje relevantni matriks.

Linearnost (linearity) [ref 4]: Upoštevati je treba merilne negotovosti, povezane z umeritveno krivuljo.

Meja zaznavanja (meja detekcije) [ref 2] je izmerjena vrednost veličine, dobljena z merilnim postopkom, pri kateri je: β verjetnost napačnega navajanja odsotnosti te komponente v materialu in α verjetnost napačnega navajanja njene prisotnosti. Običajno je $\beta = \alpha = 0,05$. Pri meji zaznavnosti lahko izvedemo potrditev prisotnosti komponente z določeno verjetnostjo, ne moremo pa veličine dovolj zanesljivo izmeriti.

Meja določanja (limit of quantitation, LOQ) [ref 4] je najnižja vrednost veličine, ki jo še lahko dovolj točno izmerimo. Točnost mora biti ustrezna uporabi rezultata meritve.

OPOMBE: Vrednost za LOQ ni direktno povezana z vrednotenjem merilne negotovosti, vendar je negotovost v koncentracijskem območju blizu LOQ konstantna in omejuje uporabnost preskusne metode pri koncentraciji, nižji od LOQ, ker lahko postane merilna negotovost rezultata previsoka za njegovo uporabo. Primer (glej tudi Sliko 1): laboratorij je ocenil merilno negotovost preskusne metode na 10% na območju od 1,0 do 10 mg/L. Spodnjo mejo območja preskušanja, opredeljeno kot LOQ, je postavil na 0,20 mg/L. Merilna negotovost pri 0,20 mg/L ni 0,02 mg/L, to je 10% kot pri višji koncentraciji, ampak znaša 0,05 mg/L (25%). Pri dodatnem ovrednotenju merilne negotovosti je ugotovil, da je merilna negotovost opredeljiva kot: 0,2–0,5 mg/L, 0,05 mg/L; 0,5–10 mg/L 10%. Na meji 0,5 mg/L med območjema ovrednotenja je merilna negotovost enaka (10% oziroma 0,05 mg/L). Če na dveh ali več območjih, kjer jo ločeno ovrednotimo, merilna negotovost ni enaka, je potrebno ugotoviti, katero ovrednotenje da na meji med območjema bolj realistično oceno in, kot je prikazano na Sliki 1, prilagoditi ovrednoteno merilno negotovost v odvisnosti od koncentracije.

Robustnost (ruggedness) [ref 4]: Razvoj metod ali validacijske študije zahtevajo raziskave občutljivosti metode na spremembe nekaterih parametrov. Ti podatki lahko dajejo koristne informacije o vplivu pomembnih parametrov in ugotavljanju, ali je lahko njihov vpliv na merilno negotovost bistven.

4 MERILNA NEGOTOVOST PRI KEMIJSKEM PRESKUŠANJU

4.1 Uvod

Laboratorij za namen validacije oziroma preverjanja preskusne metode opredeli, kakšna je še sprejemljiva merilna negotovost rezultatov. Pri tem mora upoštevati:

- zahteve in omejitve preskusne metode,
- zahteve naročnika [ref 1, 7.2.2.3],
- mejne vrednosti, na osnovi katerih se odloča o skladnosti s specifikacijo.

Kadar se rezultat, ki ga bo laboratorij poročal, nanaša na celotno preiskovano populacijo, mora pri ovrednotenju merilne negotovosti rezultata vključiti tudi prispevke iz vzorčenja. Kadar se rezultat nanaša na laboratorijski vzorec, pa se prispevkov iz vzorčenja ne upošteva.

Laboratoriji lahko uporabijo različne načine ovrednotenja merilne negotovosti rezultatov. V splošnem je stopnja zahtevnosti za ovrednotenje merilne negotovosti povezana s stopnjo tveganja. Če merilna negotovost ni sprejemljiva za naročnika, ali če je prevelika za odločitev o skladnosti s specifikacijo, mora laboratorij poskušati zmanjšati merilno negotovost. Laboratorij zmanjša merilno negotovost rezultata preskusne metode tako, da identificirane največje prispevke k merilni negotovosti zmanjša z izboljšavo izvedbe preskusne metode (npr. daljši čas meritve, večji vzorec, boljši CRM ...).

Postopek ovrednotenja merilne negotovosti po GUM pogosto ni izvedljiv (zaradi kompleksnosti procesa oziroma nepoznavanja modela procesa) in se merilna negotovost ovrednoti z uporabo podatkov validacije in kontrole kakovosti.

Najuporabnejša praktična strategija ocene merilne negotovosti je predstavljena na shemi Figure 1 ISO 11352 [ref 22]. Pri uporabi Figure 1 ISO 11352 je treba upoštevati splošno priporočilo iz GUM [ref 5], po korekciji dobro definiranega biasa in EURACHEM GUIDE, 7.16. [ref 17]. Laboratorij mora stalno preverjati bias po načinu [ref 12, Tabela 7] za vse aktualne matrikse, analizirati pridobljene podatke in po potrebi ukrepati. Nato se merilno negotovost ovrednoti, kot je opisano v poglavju 4.3 tega vodila. Ovrednotena merilna negotovost mora biti preverjena, kjer je to mogoče, s sodelovanjem v medlaboratorijskih primerjavah, sicer pa z drugimi oblikami zagotavljanja veljavnosti rezultatov.

4.2 Postopek ovrednotenja merilne negotovosti preskušanja po GUM

Koristen pristop pri ovrednotenju merilne negotovosti predstavlja identifikacija stopenj preskusne metode in uporaba diagrama vzrokov in učinkov (»ribja kost«) za predstavitev izvorov in komponent merilne negotovosti. Pri ovrednotenju merilne negotovosti je treba upoštevati različne tipe vzorcev, matriksa in različna koncentracijska območja merjenja.

Pogosto so lahko posamezne stopnje preskusnih metod skupne za različne preskusne metode. V takšnih primerih lahko oceno merilne negotovosti za posamezno stopnjo uporabimo pri ovrednotenju kombinirane merilne negotovosti pri vseh metodah, kjer uporabljamo te stopnje v postopku preskušanja. Koraki v postopku ugotavljanja merilne negotovosti pri kemijskem preskušanju so:

1. Definicija merjenja;
2. Identifikacija izvorov merilne negotovosti;
3. Kvantifikacija komponent negotovosti;
4. Izračun kombinirane in razširjene negotovosti.

Korak 1: Definicija merjenja

Merjenec mora biti jasno definiran. V kemijski analizi je merjenec običajno koncentracija določenega analita v matriksu. Opredeliti je treba povezavo med merjencem in vhodnimi veličinami (modelna enačba). Kjer je možno, vključimo korekcije za znana sistematična odstopanja.

Korak 2: Identifikacija izvorov merilne negotovosti

Identificiramo možne izvore merilne negotovosti.

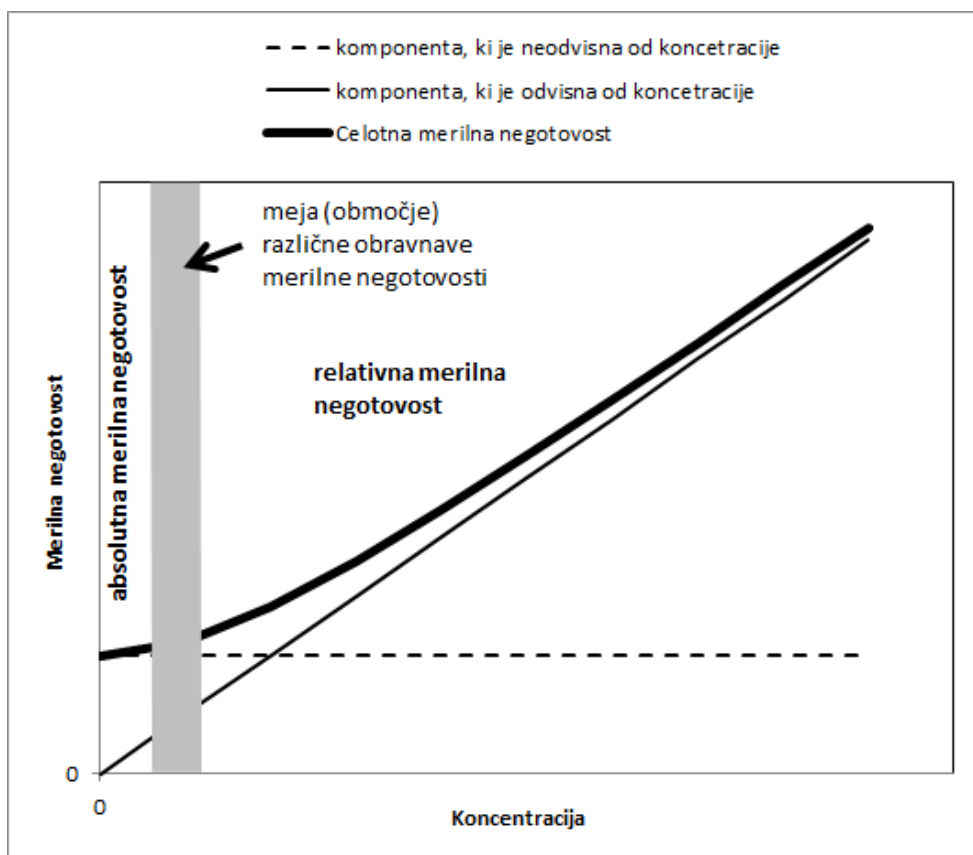
Navajamo nekaj primerov:

- nepopolna definicija merjenja,
- vzorčenje,
- transport in hranjenje vzorcev,

- priprava vzorcev za analizo,
- merilni pogoji in pogoji okolja,
- osebje, ki izvaja preskušanja,
- spremembe v postopku preskušanja,
- merilna oprema,
- referenčni materiali.

Korak 3: Kvantifikacija komponent negotovosti

Najprej ugotovimo, kako se merilna negotovost spreminja s koncentracijo, pri vsaj treh (priporočljivo petih), [ref 6, stran 15], primerno izbranih koncentracijskih območjih, zadostno število ponovitev (npr. iz preliminarnih podatkov, npr. iz ponovljivosti, znotraj laboratorijske obnovljivosti, razlik v duplikatih realnih vzorcev). Splošen napotek je, da je merilna negotovost na območju do desetkratnika LOD [stran 19, ref 19] absolutna in se ne spreminja v odvisnosti od koncentracije. Na koncentracijskem območju, višjem od desetkratnika LOD, pa se ne spreminja v odvisnosti od koncentracije relativno izražena merilna negotovost (Slika 1). To uporabimo za načrtovanje izvedbe delov območja preskušanja, kjer ovrednotimo merilno negotovost. Ovrednotenje merilne negotovosti v splošnem izvedemo vsaj na treh delih območja preskušanja: na območju okrog LOQ, na območju koncentracij okrog 10 kratnika LOD in na območju višjih koncentracij. Ugotovimo koncentracijsko odvisnost, ločeno za ponovljivost in znotraj laboratorijsko obnovljivost. Najenostavnejši je grafični prikaz, za ugotavljanje zveze upoštevamo osnovne funkcije iz [ref 6, poglavje 8.5]. Najpogostejša zveza je tipa $s = a + b \cdot c$, s – standardni odmik, c – koncentracija, a in b – konstanti.



Slika 1: Koncentracijska odvisnost merilne negotovosti večine instrumentalnih preskusnih postopkov (izjema npr. določanje pH...).

Z izvedbo ustreznih eksperimentov ali iz drugih razpoložljivih podatkov ocenimo velikost komponent negotovosti, povezanih z identificiranimi potencialnimi izvori negotovosti, vendar posameznih komponent ne smemo upoštevati večkrat. Pogosto je možno oceniti ali določiti posamezen prispevek k negotovosti, ki je povezana z več ločenimi izvori. Pomembno je tudi ugotoviti, ali dostopni podatki pokrijejo vse izvore negotovosti, oziroma planirati dodatne eksperimente, ki bi zagotovili vse potrebne podatke.

Korak 4: Izračun kombinirane in razširjene merilne negotovosti

Informacija, ki jo dobimo v točki 3, sestoji iz številnih kvantificiranih prispevkov k merilni negotovosti, povezanih z individualnimi izvori ali kombiniranimi učinki več izvorov. Prispevki morajo biti izraženi kot standardna negotovost in kombinirani v skladu s primernimi pravili (zakon o širjenju negotovosti (law of propagation of uncertainty)), tako da dajejo kombinirano standardno negotovost. Za razširjeno merilno negotovost moramo uporabiti primeren faktor pokritja. V procesu identifikacije posameznih izvorov merilne negotovosti je treba ugotoviti, kateri izvori bistveno prispevajo h kombinirani merilni negotovosti. V praksi se izkaže, da jih je običajno malo. Za te je treba pridobiti zanesljive podatke. Treba je izvesti preliminarno oceno prispevka vsake komponente ali kombinacije komponent k merilni negotovosti in posvetiti pozornost tistim, ki so bolj pomembne. Izvori merilne negotovosti in vrednosti posameznih komponent morajo biti dokumentirani. Pri odločitvi, katere od identificiranih komponent merilne negotovosti bodo posamično zajete v končno ovrednotenje, je pomembno upoštevati:

- učinek poročanja merilne negotovosti; če iz navedene merilne negotovosti ali z njo povezane interpretacije rezultata izvirajo znatne materialne ali druge posledice, se ne sme navajati približnih ocen negotovosti,
- stopnjo zahtevnosti pri ovrednotenju merilne negotovosti z upoštevanjem zahtev naročnika in zakonskih ali drugih zahtev.

Negotovost izvira tudi iz zagotavljanja sledljivosti rezultatov meritev in ima pogosto več komponent. Pri oceni merilne negotovosti je treba upoštevati merilno negotovost vseh komponent sledljivosti posameznega merilnega postopka npr. tehtnic, termometrov, volumetrične opreme, referenčnih materialov.

4.3 Ovrednotenje merilne negotovosti preskušanja z uporabo podatkov validacije in kontrole kakovosti

1) Ovrednotenje prispevka obnovljivosti znotraj laboratorija (R_w)

Karakteristike zmogljivosti metod so bistvene pri vrednotenju merilne negotovosti rezultatov. V praksi se uporabnost preskusne metode za predvideno uporabo preverja z verifikacijo oz. validacijo metode. Dobljeni podatki se lahko uporabijo za ovrednotenje merilne negotovosti.

Obnovljivost znotraj laboratorija (R_w) je običajno bistvena komponenta merilne negotovosti analiznega rezultata. Pri tem moramo upoštevati način izvedbe eksperimentov, kot je prikazan na Sliki 1, to je smiselna izvedba ocene merilne negotovosti na različnih delih območja preskušanja.

Oceno komponente negotovosti lahko pridobimo na več načinov:

a) S primernim kontrolnim vzorcem

Uporabimo stabilne kontrolne vzorce, ki imajo podoben matriks in koncentracijski nivo analita kot preskusni vzorci. Analiza kontrolnega vzorca mora pokrivati celoten analizni proces vključno s pripravo

vzorca, pri tem upoštevamo ugotovitve iz koraka 3, običajno zadošča izvedba pri treh koncentracijskih nivojih.

Potrebno je upoštevati daljše časovno obdobje (okvirno enega leta), različne izvajalce in opremo ter vse tipe matrikov preskusnih vzorcev. Komponento negotovosti ocenimo s standardnim odklikom pri pogojih obnovljivosti znotraj laboratorija $s_{(Rw)}$.

$$u_{(Rw)}=s_{(Rw)} \quad [\text{ref 21}] \quad (1)$$

b) Brez primerne kontrolnega vzorca

Če ni na razpolago kontrolnih vzorcev z identičnim matriksom in uporabljamo za kontrolo standardno raztopino, ki ne pokriva vpliva matriksa, negotovost ovrednotimo iz paralelnih analiz realnih vzorcev. Pri tem uporabimo določen delež realnih vzorcev, ki jih analiziramo v duplikatih na način, da vključimo pogoje znotraj laboratorijske obnovljivosti na primer: izvedeno prvo analizo ob prejemu vzorca z analitikom 1, analizo druge paralelke istega vzorca pa po največjem času hranjenja vzorca z analitikom 2. Po možnosti izvedemo v tem času še ponovno umerjanje, če je to predmet preskusne metode. Na ta način ugotovimo razliko replikatov pri pogojih znotraj laboratorijske obnovljivosti. Ovrednotenje merilne negotovosti iz paralelnih meritev (iz kontrolnih kart razlik) realnih vzorcev mora zajeti različne matrikse in koncentracije, ki pokrijejo celotno akreditirano območje preskušanja. Pomembno je, da kombiniramo vsaj osem serij paralelnih določitev (duplikatov) na posameznem delu koncentracijskega območja in pri posamezni skupini različnih matrikov, če je matrikov več [ref 22].

Izračun posameznega nivoja:

$$s_{(Rw)} = \sqrt{\frac{\sum (s_i)^2}{n}} \quad (2)$$

s_i – standardni odklik posameznega duplikata analiz

n – število duplikatov analiz (minimalno $n = 8$ analiz v duplikatih, skupno 16 meritev)

$$s_{(Rw)} = \frac{\sum \text{ABS}(D)_i}{n * 1,128} \quad (3)$$

$\text{ABS}(D)$ – absolutna vrednost razlik paralelnih meritev »range«

n – število duplikatov analiz (minimalno $n = 8$ analiz v duplikatih, skupno 16 meritev)

$$u_{(Rw)} = s_{(Rw)} \quad (4)$$

2) Ovrednotenje komponente merilne negotovosti zaradi odstopanja od prave vrednosti (bias)

Ovrednotenje merilne negotovosti zaradi biasa lahko izvedemo z uporabo certificiranih referenčnih materialov (CRM), udeležbo v medlaboratorijskih primerjavah (PT) ali iz podatkov o izkoristku (kontrolni vzorec).

Zagotavljati je treba, da je bias metode pod kontrolo (sistematična napaka je zanemarljiva glede na naključno), kar se izvede po načinu [ref 12, Tabela 7], kjer je predpisana postavitev centralne linije X karte CRM (kontrolnega vzorca) na vrednost 0% odstopanja in uporabo predvidenih kontrolnih mej tipa 2s oz. 3s. V primeru, če ugotovimo, da bias ni pod kontrolo, izvedemo korekcijo rezultatov [ref 5, stran 5], ali pa popravne postopke izvajanja standardne metode [ref 6, stran 13]. Izbira načina je odvisna od tega, ali je bias zanesljivo prepoznan kot sistematični (stalni) bias [ref 5, stran 5].

Če dokažemo, da je bias pod kontrolo, lahko preostali bias, vključno z njegovo merilno negotovostjo, vključimo v oceno celotne merilne negotovosti po postopku iz [ref 22].

Običajno za ovrednotenje komponente merilne negotovosti zaradi biasa ne uporabimo istega CRM (kontrolnega vzorca, medlaboratorijske primerjave), kot je bil uporabljen za dokazovanje, da je bias pod kontrolo.

Izračunamo s_r in bias po formulah:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x_{povp})^2}{n-1}} \quad (5)$$

$$\text{bias} = x_{povp} - \mu \quad (6)$$

x_i – rezultat posamezne meritve

x_{povp} – povprečna vrednost meritev

n – minimalno 6 meritev, priporočljivo, da število izvedenih meritev ustreza pogoju

$$\sqrt{\frac{s_r^2}{n}} < 0,2 * s_R \quad [\text{ref 6, stran 11}] \quad (7)$$

s_r – ponovljivost n meritev; s_R – obnovljivost (iz podatkov preskusne metode ali iz medlaboratorijskih primerjav)

μ – referenčna vrednost rezultata

Ovrednotiti moramo dve komponenti biasa [ref 21, stran 19]:

- koren kvadrata povprečne vrednosti individualnih vrednosti odstopanja od prave vrednosti (RMS_{bias}),
- povprečno standardno negotovost pripisane/certificirane prave vrednosti - $u(\text{Cref})$.

$$\text{RMS}_{\text{bias}} = \sqrt{\frac{\sum \text{bias}_i^2}{n_{\text{CRM}}}} \quad (8)$$

$$u_{\text{bias}} = \sqrt{\text{RMS}_{\text{bias}}^2 + u(\text{Cref})^2} \quad (9)$$

n_{CRM} je število uporabljenih CRM (kontrolnih vzorcev, medlaboratorijskih primerjav)

Če izjemoma uporabimo samo en CRM, velja:

$$u_{\text{bias}} = \sqrt{\text{bias}^2 + \frac{s_{\text{bias}}^2}{n} + u(\text{Cref})^2} \quad (10)$$

n – minimalno 6 meritev CRM, priporočljivo je, da število izvedenih meritev ustreza pogoju iz enačbe 7.

Medlaboratorijska primerjalna preskušanja

Rezultati laboratorija, ki sodeluje v preskusu usposobljenosti, se lahko uporabijo za ugotavljanje komponente merilne negotovosti zaradi odstopanja od prave vrednosti pri naslednjih pogojih:

- sodelovati je treba vsaj 6x v smiselnem časovnem intervalu,
- tipi vzorcev, ki jih uporabljajo v medlaboratorijski primerjalni shemi, morajo biti podobni realnim vzorcem,
- sprejete vrednosti morajo biti sledljive do primerne referenčne vrednosti in
- negotovost sprejete vrednosti mora biti majhna v primerjavi z dejanskim raztrosom rezultatov.

V teh primerih raztros razlik med poročanimi in sprejetimi vrednostmi v ponovljenih preskusih usposobljenosti predstavlja osnovo za ovrednotenje merilne negotovosti za tisti del preskušanja, ki je vključen v obseg sheme. Upoštevati je treba sistematično odstopanje od sledljivih sprejetih vrednosti in druge izvore merilne negotovosti.

Izkoristek standardnega dodatka (kontrolni vzorec)

Izkoristek standardnega dodatka merjenca vzorcu se lahko uporabi za oceno komponente negotovosti zaradi odstopanja od prave vrednosti pri metodah, ki v postopku ne vključujejo korekcije zaradi izkoristka. Pri tem je treba upoštevati, da se izvede eksperimente tako, da je negotovost določitve izkoristka zanemarljiva (manjša od 1/3-1/5 v primerjavi z izkoristkom, izraženim v obliki napake).

4.4 Izračun celotne (laboratorijske) merilne negotovosti iz obnovljivosti znotraj laboratorija in negotovosti biasa

$$u_c(\text{laboratorijska}) = \sqrt{u_{(Rw)}^2 + u_{\text{bias}}^2} \quad (11)$$

$$U(k = 2, \text{laboratorijska}) = 2 * u_c(\text{laboratorijska}) \quad (12)$$

4.5 Poročanje rezultatov kvantitativnih preskušanj

Kvantitativna preskušanja dajejo vrednost po možnosti izraženo v SI enotah. Pri navajanju merilne negotovosti je treba v poročilu navesti razširjeno merilno negotovost U pri določeni stopnji zaupanja ali kombinirano standardno merilno negotovost (u_c). Običajno navedemo tudi referenco do postopka, ki smo ga uporabili za ovrednotenje merilne negotovosti. Če pri oceni merilne negotovosti niso upoštevani vsi viri, ki so na določenem področju prepoznavni kot pomembni, je treba pri navajanju merilne negotovosti to jasno opredeliti. Število decimalnih mest v navedeni merilni negotovosti mora odražati praktično sposobnost meritve. Redko poročamo več kot dve signifikantni mesti. Tudi numerično vrednost za rezultat zaokrožimo tako, da zadnje decimalno mesto odgovarja zadnjemu decimalnemu mestu za merilno negotovost.

Primer: če je rezultat 123,456 in je bila ovrednotena merilna negotovost 2,27, podajamo rezultat kot zaokroženo vrednost 123,5±2,3.

4.6 Vzorčenje

4.6.1 Razlaga pojmov

Program vzorčenja, program testiranja (sampling programme [ref 23], testing programme [ref 28]): zbirka vseh dejstev, ki se nanašajo na načrtovanje in izvedbo preiskave populacije. Vsebuje bistveno več podatkov kot načrt vzorčenja in je lahko podlaga za pripravo posameznih načrtov vzorčenja [ref 28], lahko pa je že sam po sebi podlaga za izvedbo vzorčenja, ker vsebuje vse podatke, vključno s praktičnimi napotki za vzorčevalca [ref 23].

Načrt vzorčenja (sampling plan) [ref 28]: napotki za izvedbo posameznega vzorčenja ali več vzorčenj. Vsebuje vse potrebne informacije za izvedbo vzorčenja ali več vzorčenj z vnaprej ocenjeno ali ugotovljeno merilno negotovostjo vzorčenja.

Populacija (population [ref 28], sampling target [ref 19]): material, ki ga želimo preiskati (objekt vzorčenja). Primer populacije je celotno ali del vodnega telesa, celotna količina odpadka, celotna količina dimnih plinov in podobni predmeti preiskave. Obseg preiskovane populacije je treba definirati pri izdelavi programov vzorčenja oziroma testiranja.

Cilji programa testiranja (objectives of testing programme) [ref 28]: želena informacija o populaciji.

Vzorec (sample) [ref 30] je reprezentativni del populacije, glede na namen preiskave.

Diskretni vzorec (discrete sample) [ref 25, 30]: v enem trenutku odvzet vzorec.

Trenutni vzorec: naključni vzorec (grab sample) [ref 25, 30] je odvzet naključno, dodaten komentar v [ref 30] ali točkovni vzorec (spot sample) [ref 30], vzet po vnaprej določenem načrtu, ki vključuje tudi opredelitev lokacije in/ali časa odvzema vzorca, dodaten komentar v [ref 30]: en vzorec odvzet iz preiskovane populacije (končni cilj vzorčenja) ali inkrement (increment) [ref 28]: vzorec vzet ob določenem času na določenem kraju iz preiskovane populacije in predstavlja le del izvedbe cilja vzorčenja.

Sestavljeni (kompozitni) vzorec (composite sample) [ref 28, 30]: dva ali več inkrementov ali podvzorcev homogeno pomešanih.

Pretočno proporcionalno kompozitno vzorčenje (proportional sampling) [ref 25]: vzorčenje, kjer se vzorči s frekvenco, prilagojeno pretoku vzorčene tekočine v primeru diskretnega vzorčenja ali pa se, v primeru kontinuirnega vzorčenja, pretoku vzorčene tekočine prilagaja hitrost črpanja s črpalko za vzorčenje.

Časovno proporcionalno kompozitno vzorčenje (time-proportional sampling) [ref 26]: vzorčenje, kjer se vzorči določeno količino delnega vzorca z vnaprej določeno frekvenco.

Terenski vzorec (field sample) [ref 28]: odvzet celoten vzorec iz dveh ali več inkrementov in brez podvzorčenja.

Terenski duplikat: dva terenska vzorca, ki sta odvzeta z dvakratno izvedbo celotnega postopka vzorčenja, tako da je na najprimernejši način vključena prostorska in časovna nehomogenost populacije v času in mestu vzorčenja.

Laboratorijski vzorec (laboratory sample) [ref 28]: vzorec prejet v laboratoriju, po količini je lahko manjši ali enak terenskemu vzorcu.

Preskušani vzorec (test sample) [ref 28]: del vzorca, pripravljen iz laboratorijskega vzorca in služi izvedbi posameznega preskušanja.

Podvzorec (sub-sample) [ref 28]: iz posameznega delnega vzorca ali iz kompozitnega vzorca odvzet homogen vzorec za nadaljnje delo. Največkrat pomeni odvzet vzorec iz vzorca.

Reprezentativni vzorec (representative sample) [ref 28]: vzorec z lastnostmi, ki jih lahko z določeno stopnjo verjetnosti pripišemo populaciji.

Arbitražni vzorec (reserve sample) [ref 31]: vzorec, ki se shrani v nadzorovanem okolju za primer potrebe po ponovitvi analize v primeru spora.

Arhivski vzorec (storage sample) [ref 32]: vzorec, ki se shrani v nadzorovanem okolju za primer potrebe po ponovitvi analize.

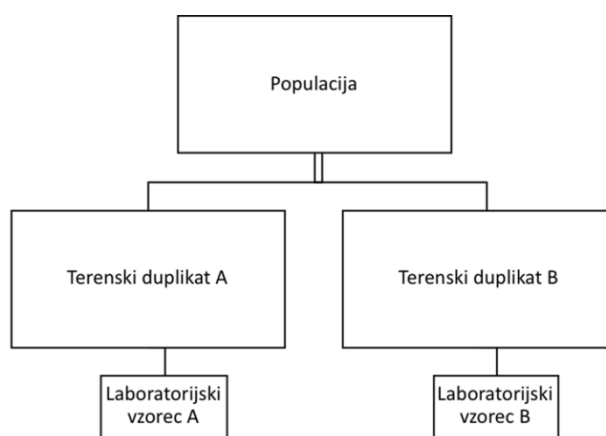
4.6.2 Ovrednotenje merilne negotovosti vzorčenja

Merilna negotovost vzorčenja običajno presega velikost merilne negotovosti laboratorijskega preskušanja. Merilno negotovost vzorčenja je težje ovrednotiti kot merilno negotovost laboratorijskega preskušanja, ker je, kjer je to pomembno, potrebno vključiti v oceno merilne negotovosti vzorčenja tudi časovno nehomogenost v preiskovani lastnosti populacije in ne samo prostorske nehomogenosti na objektu vzorčenja v času vzorčenja. Prav tako je v nekaterih primerih potrebno v oceno merilne negotovosti vključiti oceno prostorske nehomogenosti po celotni populaciji, tudi po tistem delu, ki ni

dosegljiv zaradi tehničnih ali drugih razlogov. Primer so šaržni izpusti odpadnih voda, spremembe v sestavi odpadkov zaradi sprememb v proizvodnji, spremembe v emisijah plinov zaradi zagona in različne intenzivnosti obratovanja proizvodnih linij, vodna telesa podzemne vode, kjer je na voljo le omejeno število točk za vzorčenje in podobno.

Primeri ovrednotenj so prikazani v [ref 19, 24 in 34].

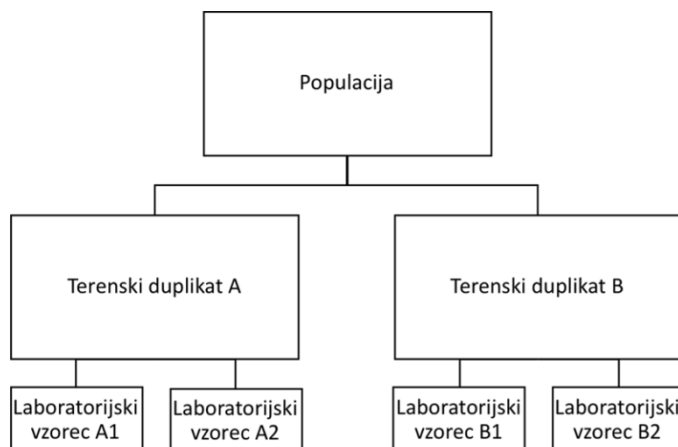
Najenostavnejša izvedba ocene merilne negotovosti vzorčenja je neodvisen podvojen odvzem vsaj osmih terenskih vzorcev na materialu, ki se vzorči po ponovljenem celotnem protokolu vzorčenja in v primeru, če hočemo vključiti tudi negotovost, povezano z različnimi vzorčevalci, vsak posamezen odvzem terenskega vzorca izveden s strani drugega vzorčevalca.



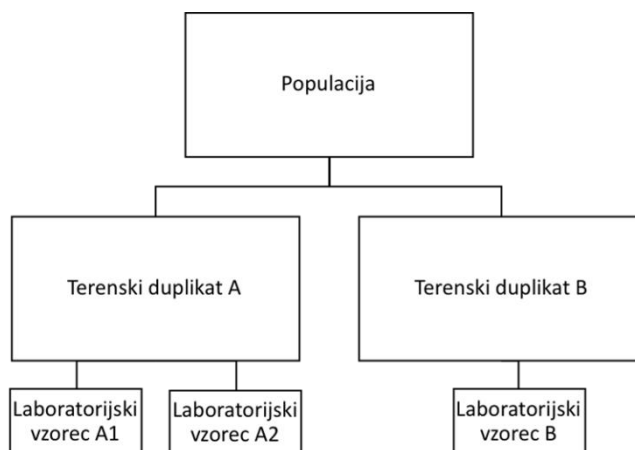
Slika 2: Najmanj zahtevna izvedba ugotavljanja merilne negotovosti vzorčenja (istočasen ali v primeru, da se populacija s časom ne spreminja signifikantno, zaporeden odvzem dveh terenskih vzorcev po predvidenem načrtu vzorčenja).

Pri ugotavljanju merilne negotovosti vzorčenja je pomembno, da se izvede ponovitev drugega odvzema terenskega vzorca neodvisno od odvzema prvega terenskega vzorca. V odvzem je treba vključiti negotovost, ki je povezana s časovno in prostorsko porazdelitvijo merjenca v populaciji v času izvedbe vzorčenja (kot je predstavljeno na primerih 1–3). Večje spremembe v časovni in prostorski porazdelitvi merjenca je treba obravnavati ločeno od osnovne ocene merilne negotovosti vzorčenja (npr. večje tehnološke in sezonske spremembe, prostorska porazdelitev, kjer iz tehničnih razlogov del analita v populaciji ni dosegljiv za vzorčenje, ali pa ni dosegljiv del populacije, itd.). Pri tem upoštevamo tudi zahteve iz zakonodaje, kjer je lahko predpisan način odvzema vzorca, npr. v času največjih obremenitev. Tam poročamo merilno negotovost vzorčenja, vezano na odvzem pri največji obremenitvi in ne ugotavljamo dela negotovosti, ki izvira iz sprememb v obratovanju.

V primeru, da ne moremo oceniti s(laboratorijske) iz poglavja 4.6.2 tega vodila iz podatkov validacije, je treba eksperimente iz Slike 2 izpeljati na način, ki je predstavljen na Slikah 3 ali 4.



Slika 3: Izvedba ugotavljanje merilne negotovosti vzorčenja, ko ne moremo oceniti laboratorijskega dela negotovosti, $s(\text{laboratorijska})$, poglavje 4.6.2 tega vodila.



Slika 4: Alternativna izvedba ugotavljanje merilne negotovosti vzorčenja, ko ne moremo oceniti laboratorijskega dela negotovosti, $s(\text{laboratorijska})$, poglavje 4.6.2 tega vodila.

Pri oceni $s(\text{laboratorijske})$ iz podatkov validacije, to je brez uporabe dodatnih eksperimentov, kot so predstavljeni na Sliki 2, je treba skrbno pretehtati, če so vključeni vsi prispevki, to je vsi prispevki povezani s celotno pripravo preskušane vzorca iz laboratorijskega vzorca. Če temu ni tako, je treba izvesti eksperimente kot so predstavljeni na Slikah 3 in 4, ali pa dopolniti validacijo.

V nadaljevanju so opisani nekateri primeri izvedbe eksperimentov, ki pa se jih lahko smiselno upošteva tudi pri drugih vrstah vzorčenj.

Primer 1: če se ugotavlja merilna negotovost vzorčenja 24 urnega kompozitnega vzorca odpadne vode, se namestitev dveh vzorčevalnikov izvede tako, da ne odzmeta inkrementa ob istem času, ampak, da obstoji določen časovni zamik, najbolj smiseln je, da drugi odvzame vzorec na polovici časa iz nastavljene frekvence prvega vzorčevalnika.

Primer 2: če se ugotavlja merilna negotovost vzorčenja odpadkov se preuči časovno spremembo v populaciji in če je zanemarljiva se na populaciji izvede zaporeden odvzem dveh terenskih vzorcev po načrtu vzorčenja. Pri tem se načrtuje mrežo odvzemnih mest inkrementov tako, da se zagotovi kar največjo razliko med položajema obeh mrež (npr. nasproten položaj, glej primer [ref 19], stran 36). Če je prisotno časovno spreminjanje v populaciji, pa se izvede odvzem kot pri primeru 1 po načrtu vzorčenja.

Primer 3: če se ugotavlja merilna negotovost pri merjenju emisij v zrak, se izvede ovrednotenje pri načinu obratovanja tehnoloških naprav, kot je predvideno iz zakonodajnih zahtev.

S terenskimi vzorci iz Primerov 1 – 3 se mora postopati kot z običajnimi vzorci, vključno z morebitnim zmanjševanjem količine vzorca na terenu, odvzemov podvzorcev za posebne vrste analiz in vsemi postopki, ki niso zajeti pri ovrednotenju laboratorijskega dela merilne negotovosti.

Postopek na Sliki 2 ne vključuje negotovosti zaradi biasa, razen biasa zaradi različnih vzorčevalcev. Prav tako ne vključuje ovrednotenja večjih časovnih sprememb v preiskovani lastnosti populacije, razen sprememb med časom izvajanja vzorčenja.

Smiselno je populacije razdeliti v skupine, podobne glede na preiskovane lastnosti, če je to izvedljivo in načrtovati eksperimente znotraj skupine. Za vsako skupino je smiselno poiskati parametre, kjer je merilna negotovost vzorčenja soodvisna in oceniti merilno negotovost za skupino parametrov. V primeru, ko ugotovimo, da je merilna negotovost vzorčenja pomembna v primerjavi z merilno negotovostjo kemijskega preskušanja, poiščemo vire merilne negotovosti na načine iz [ref 24] in uvedemo redni nadzor nad vzorčenjem (npr. reden odzem terenskih duplikatov na reprezentativne parametre) in kjer je smiselno (t.j. kjer dovolj pogosto izvedemo vzorčenje duplikatov na podobni populaciji), statistično vrednotimo podatke s kontrolno karto razlik. Izogibati se je potrebno konstrukciji kontrolnih kart razlik vzorčenja duplikatov iz populacij, ki se medsebojno razlikujejo po lastnostih ali pa po koncentracijskem območju (glej Sliko 1).

V oceno merilne negotovosti vzorčenja je treba vključiti rezultate iz rednega nadzora nad kakovostjo vzorčenja po postopkih iz [ref 19, 24 in 34].

Ko se zbere najmanj osem neodvisnih odvzemov terenskih duplikatov, se izvede ovrednotenje merilne negotovosti s kombinacijo posameznih razlik vzorčenih duplikatov na načine v nadaljevanju. Pri tem je treba paziti, v katerem delu koncentracijskega območja so rezultati, ki so predmet ovrednotenja merilne negotovosti vzorčenja (glej tudi Sliko 1, potrebna je smiselno ločena obravnava eksperimentov v različnih delih koncentracijskega območja).

Možnost 1: homogene variance (največkrat za rezultate na območju koncentracije do 10 kratnika LOD [ref 19]).

- način 1 (iz posameznih standardnih odklikov med duplikati, n – število duplikatov, osem ali več):

$$s(\text{celotna}) = \sqrt{\frac{\sum s_i^2}{n}} \quad (13)$$

- način 2: iz rangov (D) in uporabo konstante 1,128, ki velja za razmerje med s in D za eksperimente v duplikatih, n – število duplikatov, osem ali več:

$$s(\text{celotna}) = \frac{\sum \text{ABS}(D)_i}{n \cdot 1,128} \quad (14)$$

Možnost 2: nehomogene variance, uporabimo relativne vrednosti standardnih odklikov oz. rangov (največkrat za rezultate na območju koncentracije višje od 10 kratnika LOD preskusnega postopka).

- način 1 (iz posameznih relativnih standardnih odklikov (s_r) med duplikati, n – število duplikatov, osem ali več):

$$s_r(\text{celotna}) = \sqrt{\frac{\sum s_{ri}^2}{n}} \quad (15)$$

- način 2 (iz posameznih relativnih rangov (d) med duplikati, x_1 in x_2 – rezultata meritev duplikatov, n – število duplikatov, osem ali več):

$$d = \frac{2 \cdot D}{x_1 + x_2} \quad (16)$$

$$s_r(\text{celotna}) = \frac{\sum \text{ABS}(d)_i}{n \cdot 1,128} \quad (17)$$

Pri oceni s (laboratorijske) iz podatkov validacije, to je brez uporabe dodatnih eksperimentov, kot so predstavljeni na Sliki 2, merilno negotovost vzorčenja izračunamo, bodisi iz relativnih (s_r) ali absolutnih standardnih odklikov (s) na naslednji način [ref 19]:

$$s(\text{vzorčenja}) = \sqrt{s(\text{celotna})^2 - s(\text{laboratorijska})^2} \quad (18)$$

Če ne moremo oceniti s (laboratorijske) iz podatkov validacije, potem jo izračunamo iz razlike med paralelkama vzorca A in vzorcem B na Slikah 3 oz. 4. Pri tem za s (laboratorijsko) uporabimo ugotovljeni standardni odklik, deljen s $\sqrt{2}$, ker se uporabi za ugotavljanje razlike med A in B povprečji dveh določitev [ref 34].

V tem primeru izračunamo merilno negotovost:

$$s(\text{vzorčenja}) = \sqrt{s(\text{celotna})^2 - \frac{s(\text{laboratorijska})^2}{2}} \quad (19)$$

Izpeljava merilne negotovosti vzorčenja:

$$s(\text{vzorčenja}) = u(\text{vzorčenja}) \quad (20)$$

$$U(k=2) \text{ vzorčenja} = 2 \cdot u(\text{vzorčenja}) \quad (21)$$

s (celotna) – standardni odklik za znotraj laboratorijsko obnovljivost vzorčenja in laboratorijskega dela analiz, ugotovljen iz analiz najmanj osmih neodvisnih odvzemov dvojnih terenskih vzorcev

s (vzorčenja) – znotraj laboratorijska obnovljivost vzorčenja, ekvivalentna u (vzorčenja)

s (laboratorijska) – standardni odklik za znotraj laboratorijsko obnovljivost laboratorijskega dela preskušanja.
Pozor: s (laboratorijska) ni enaka u_c (laboratorijski), to je celotni kombinirani merilni negotovosti laboratorijskega dela.

$$U(\text{celotna}, k=2) = 2 * \sqrt{u_c(\text{laboratorijska})^2 + u(\text{vzorčenja})^2} \quad (22)$$

OPOMBE:

Pri oceni merilne negotovosti vzorčenja se lahko uporabi tudi postopek izračuna z ANOVO ali RANOVO, ki je primernejši takrat, ko hočemo izključiti prevelik vpliv ubežnikov [ref 19].

Pri oceni merilne negotovosti vzorčenja je treba vključiti vse faze, to je od samega vzorčenja do rokovanja z vzorci in postopki priprave laboratorijskega vzorca. Pri obvladovanju vzorčenja je treba izvajati notranjo kontrolo postopkov vzorčenja skladno z [ref 27] ali ekvivalentnim postopkom.

Zaradi vključitve biasa v oceno merilne negotovosti vzorčenja je treba sodelovati v medlaboratorijskih primerjavah vzorčenja.

5 SPREMEMBE GLEDE NA PREJŠNJO IZDAJO

Dokument je celovito prenovljen, zato označevanje sprememb v besedilu ni uporabljeno. Vključeni so praktični pristopi za ovrednotenje merilne negotovosti, vključno z ovrednotenjem prispevka vzorčenja. Popravljen so reference v poglavju Literatura.

6 PREHODNE ODLOČBE

/

7 OBVLADOVANJE DOKUMENTA

Dokument je sprejel Odbor za akreditacijo dne 14. 12. 2018 na svoji 37. seji.

Veljaven dokument se nahaja v i4 (informacijski sistem SA). Čistopis je objavljen na spletni strani SA, v tiskani obliki pa je dostopen na sedežu SA.

Posamezni izvodi so lahko obvladovani tudi v fizični obliki. Prejemniki oziroma mesta hranjenja so razvidni iz zapisov o izdaji dokumenta.

Drugi izpisi in kopije dokumenta so informativnega značaja in niso obvladovani izvodi. Veljavnost teh dokumentov je treba preveriti v i4 ali na spletni strani SA.

8 LITERATURA

1. SIST EN ISO/IEC 17025: 2017; Splošne zahteve za usposobljenost preskuševalnih in kalibracijskih laboratorijev.
2. Eurachem Guide to Quality in Analytical Chemistry, An aid to accreditation, 3rd edition, 2016.
3. SIST-V ISO/IEC Vodilo 99:2012 (JCGM 200:2012: International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms, VIM, 2012).
4. Eurachem Guide, The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, 2014.
5. ISO/IEC Guide 98:2008 (JCGM 100:2008; Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement, 2008).
6. SIST ISO 21748:2017; Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation.
7. SIST ISO 5725-1:2003; Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 1: General principles and definitions.
8. SIST ISO 5725-2:2003; Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.
9. SIST ISO 5725-3:2003; Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method.
10. SIST ISO 5725-4:2003; Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method.
11. SIST ISO 5725-5:2003/C1:2006; Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method.
12. SIST ISO 5725-6:2003; Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results -- Part 6: Use in practice of accuracy values.
13. SIST ISO 3534-1: 2008; Statistics, Vocabulary, Symbols – Part 1: General statistical terms and terms used in probability.



14. SIST EN ISO 9000:2015; Quality management systems - Fundamentals and vocabulary (ISO 9000:2015).
15. Estimation of measurement uncertainty in chemical analysis, online course, University of Tartu.
16. Analytical measurement: measurement uncertainty and statistics, 2013.
17. EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2012.
18. EUROLAB Technical Report No. 1/2006, Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, 2006.
19. EURACHEM / CITAC Guide, Measurement uncertainty arising from sampling A guide to methods and approaches, 2007.
20. A2LA G104; Guide for the Estimation of Measurement Uncertainty in Testing, 2014.
21. NT TR 537, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, 2017.
22. SIST ISO 11352:2013; Water quality - Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data.
23. SIST EN ISO 5667-1:2007; Water quality - Sampling - Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques (ISO 5667-1:2006).
24. SIST EN ISO 5667-14:2017; Water quality - Sampling - Part 14: Guidance on quality assurance and quality control of environmental water sampling and handling (ISO 5667-14:2014).
25. SIST EN ISO 5667-13:2012; Water quality - Sampling - Part 13: Guidance on sampling of sludges.
26. SIST ISO 5667-20:2010; Water quality — Sampling — Part 20: Guidance on the use of sampling data for decision making — Compliance with thresholds and classification systems Guidance on the use of sampling data for decision making — Compliance with thresholds and classification systems.
27. ISO 5667-24:2016; Water quality -- Sampling -- Part 24: Guidance on the auditing of water quality sampling.
28. SIST EN 14899:2006; Characterization of waste - Sampling of waste materials - Framework for the preparation and application of a Sampling Plan.
29. ISO 14488:2007; Particulate materials -- Sampling and sample splitting for the determination of particulate properties.
30. SIST ISO 6107-2:2007; Water quality – Vocabulary.
31. SIST EN ISO 11074:2015; Soil quality - Vocabulary (ISO 11074:2015).
32. <https://www.iso.org/obp/ui> Zbirka izrazov iz ISO standardov.
33. <http://www.electropedia.org/> Zbirka izrazov iz IEC standardov.
34. NT TR 604, Uncertainty from sampling; A nordtest handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation, 2007.