

Naturstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske Miljømålinger

NOTAT

Til: Brugere af Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer mv.

Dato: 14. marts 2011

Emne: **Tydeliggørelse af emner i bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger udført af akkrediterede laboratorier, certificerede personer m.v.**
Bekendtgørelsens bilag 1.1.3 **Den ekspanderede måleusikkerhed**

Dette notat uddyber forståelsen af kravet til, at alle signifikante usikkerhedsbidrag fra analyse og forbehandling skal indgå i den ekspanderede måleusikkerhed som beskrevet i bekendtgørelsen om kvalitetskrav til miljømålinger (herefter benævnt "bekendtgørelsen"). Hensigten med notatet er at bidrage til forståelsen af forskelle mellem total standardafvigelse fra intern kvalitetskontrol eller metodevalidering og den måleusikkerhed udtrykt som standardafvigelse, der skal anvendes ved beregning af den ekspanderede måleusikkerhed.

Notatet dækker alene parametre omfattet af bekendtgørelsens bilag 1, Kemiske målinger.

Den ekspanderede måleusikkerhed er i bekendtgørelsen defineret som (bekendtgørelsens bilag 1.0) "... et interval omkring resultatet af en måling, der forventes at omfatte en stor del af den fordeling af værdier, der med rimelighed (konfidens) kan tillægges måleresultatet.". Måleusikkerheden skal således udtrykke usikkerheden for resultatet af en måling laboratoriet rapporterer til kunder og andre brugere af analyseresultater. Signifikante usikkerhedsbidrag er derfor forhold ved virkelige prøver - ikke kun kontrolprøver, prøver fra præstationsprøvning mv. - der kan have indflydelse på måleusikkerheden.

I bekendtgørelsen defineres den ekspanderede måleusikkerhed således:

Ekspanderet måleusikkerhed = 2 • måleusikkerhed.

Faktorer, der bidrager til måleusikkerhed

I ILAC G17 /1/ findes eksempler på faktorer, der kan bidrage til måleusikkerhed. Listen giver sig ikke ud for at være fuldstændig, lige som alle faktorer ikke er relevante for alle typer målinger. Laboratorier må anvende fagligt kendskab og sund fornuft ved vurdering af, hvilke faktorer der er relevante i forhold til den enkelte måling og laboratoriets fremgangsmåde for bestemmelse af måleusikkerhed.

Faktorerne fra ILAC G17 er vist nedenfor, og de, der er særligt betydningsfulde for kemiske miljøanalyser i henhold til bekendtgørelsens bestemmelser, er markeret med fed skrift. Markeringen er tænkt som en hjælp til at identificere faktorer, der er relevante for de fleste kemiske miljømålinger, men det er laboratoriets ansvar at sikre, at alle relevante bidrag er medtaget i det konkrete tilfælde.

- Definition af målestørrelsen
- Prøvetagning
- Transport, opbevaring og håndtering af prøver
- **Prøveforberedelse**
- Miljøforhold og forhold ved målingen
- Personale
- **Variation ved gentagelse af målingen**
- Måleinstrumentet

- **Kalibreringsstandarder og referencematerialer**
- Software mv. anvendt i forbindelse med målinger
- **Usikkerhedsbidrag fra korrektionsfaktorer**

Variation ved gentagelse af målingen er på miljøområdet oftest den information, der danner grundlag for udarbejdelse af måleusikkerhed. Hvor denne variation er opnået ved brug af naturlige prøver, vil de signifikante bidrag til måleusikkerhed sandsynligvis hidrøre fra de punkter, der er markeret med fed. I tilfælde hvor de anvendte naturlige prøver ikke er homogeniseret ud over hvad der sker for almindelige prøver, der modtages til analyse, er der sandsynligvis heller ikke yderligere bidrag fra prøveforberedelse, ligesom bidrag fra korrektionsfaktor alene er relevant, hvor en sådan faktor anvendes i beregning af måleresultatet.

I dette notat er alle de nævnte faktorer uddybet med basis i forhold, der er almindeligt forekommende ved kemiske miljøanalyser. Betydningen af de enkelte faktorer varierer afhængig af oprindelsen af den information, der anvendes som udgangspunkt for vurdering af laboratoriets måleusikkerhed.

I DANAKs akkrediteringsbestemmelse, AB 13 /2/, er nævnt, at "estimering af måleusikkerhed kan spænde fra vurdering baseret på eksisterende data fra, f.eks. metodevalidering og kvalitetskontrol til opstilling af en matematisk modelfunktion og tilhørende usikkerhedsberegning." De følgende eksempler er primært hentet fra estimering på basis af eksisterende data, hvilket dog ikke skal tages som udtryk for, at det er den eneste acceptable metode.

Uddybning af bidrag til måleusikkerhed for kemiske miljømålinger

ILACs liste er nedenfor suppleret med uddybende kommentarer set i forhold til kemiske målinger inden for bekendtgørelsens anvendelsesområde. Der er nævnt en række forhold, som skal vurderes, i det omfang de er relevante for aktuel målemetode med henblik på at sikre, at alle signifikante bidrag til måleusikkerheden er taget i betragtning.

Vurdering af en faktor betyder ikke nødvendigvis, at den pågældende faktor viser sig at have signifikant betydning for måleusikkerheden og dermed skal indgå i den ekspanderede måleusikkerhed. En vurdering kan også resultere i en dokumentation af overvejelser, der fører til at faktoren vurderes som ikke-signifikant.

Definition af målestørrelsen

Inden for bekendtgørelsens anvendelsesområde forventes det ikke, at definition af målestørrelsen bidrager til måleusikkerheden, forudsat at bekendtgørelsens bestemmelser i metode-datablade følges. Grunden er, at i de tilfælde, hvor der kan være usikkerhed forbundet med definition af målestørrelsen, giver bekendtgørelsen en uddybende definition i methodedata-blade.

Prøvetagning

I bekendtgørelsen (bekendtgørelsens bilag 1.0) anføres, at spredning, der kan tilskrives prøvetagning, ikke skal indgå i den ekspanderede måleusikkerhed. Laboratoriet forventes således ikke at medtage usikkerhedsbidrag fra prøvetagning ved rapportering af måleresultater eller i sammenhænge, hvor laboratoriets ekspanderede måleusikkerhed vurderes i forhold til krav i bekendtgørelsen.

Transport, opbevaring og håndtering af prøver

I bekendtgørelsen (bekendtgørelsens bilag 1.1.3) anføres, at bidrag fra prøvetagning og transport ikke skal indgå i den ekspanderede måleusikkerhed. Transport skal således ikke medtages i den ekspanderede måleusikkerhed, der rapporteres sammen med måleresultater, ligesom transport ikke skal indgå i sammenhænge, hvor laboratoriets ekspanderede måleusikkerhed vurderes i forhold til krav i bekendtgørelsen.

Derimod skal usikkerhedsbidrag fra opbevaring og håndtering af prøver indgå, når de har signifikant betydning. Hvor der findes methodedatablade, der er henvist til fra bekendtgørelsen, og som laboratoriet følger, eller hvor laboratoriet følger en standard, der er udgivet af

Dansk Standard eller en af de internationale standardiseringsorganisationer, f.eks. ISO eller CEN, kan laboratoriet med rimelighed forvente, at usikkerhedsbidraget fra opbevaring og håndtering er ikke-signifikant, så længe laboratoriet følger de krav til opbevaring og håndtering, der er beskrevet i metodedatablade eller standarder.

Hvis der ikke findes krav i metodedatablade eller standarder til opbevaring eller håndtering, bør laboratoriet vurdere, i hvilket omfang disse forhold kan bidrage til måleusikkerheden.

Hvis laboratoriet anvender eksisterende data, f.eks. fra metodevurdering, præstationsprøvning eller kvalitetskontrol, som grundlag for estimering af måleusikkerhed, er det sandsynligt, at de prøver, der indgår, er væsentligt mere homogene og stabile end de prøver, der normalt modtages til analyse. Det kan derfor ikke på forhånd antages, at opbevaring og håndtering af prøver er tilfredsstillende dækket ved eksisterende data.

Prøveforberedelse

Prøveforberedelse kan omfatte f.eks. neddeling eller filtrering / centrifugering.

Referencematerialer, prøver til præstationsprøvning eller kontrolprøver er i mange tilfælde langt mere homogene eller på anden måde enklere at håndtere end de prøver, der modtages til analyse.

Laboratoriet bør derfor udføre vurdering og eventuelt foranstalte forsøg, således at den ekspanderede måleusikkerhed omfatter eventuelle bidrag fra prøveforberedelse, som ikke indgår i information fra metodevurdering, præstationsprøvning, kvalitetskontrol eller andet, der anvendes som basisinformation til vurdering af måleusikkerhed.

Miljøforhold og forhold ved målingen

I tilfælde, hvor måleusikkerhed estimeres på baggrund af eksisterende data, f.eks. fra metodevurdering, præstationsprøvning eller kvalitetskontrol, vil miljøforhold og forhold ved målingen normalt indgå i de usikkerhedsbidrag, der estimeres ud fra disse data. En forudsætning herfor er imidlertid, at data omfatter en periode, der er repræsentativ for variation i f.eks. miljøforhold i laboratoriet.

Hvor måleusikkerhed estimeres på basis af en matematisk modelfunktion må mulig indflydelse fra miljø- og måleforhold vurderes i alle tilfælde inden for de variationsintervaller, der er relevante for det pågældende laboratorium.

Personale

Hvor måleusikkerhed estimeres på baggrund af eksisterende data, f.eks. fra metodevurdering, præstationsprøvning eller kvalitetskontrol, kan laboratoriet tilstræbe, at et repræsentativt udsnit af det personale, der deltager i analyserne i den almindelige drift, har bidraget til disse data. Herved sikres, at eventuel variation fra person til person er inkluderet. I et veldrevet laboratorium må det forventes, at forskelle fra person til person er små.

Variation ved gentagelse af målingen

Information om variation ved gentagelse af en måling fås typisk fra spredning ved metodevalidering eller intern kvalitetskontrol. Spredningen fra disse data omfatter ikke nødvendigvis alle bidrag til måleusikkerhed, der er relevante for de prøver, laboratoriet modtager til analyse. Det er laboratoriets opgave at vurdere, om der er øvrige relevante faktorer.

Det kan til tider være vanskeligt at skaffe data for eventuelle manglende usikkerhedsbidrag, og disse må derfor i nogle tilfælde skønnes.

Måleinstrumentet

Måleinstrumenters spredning påvirkes af f.eks. støj og drift i basislinje. Hvor måleusikkerheden indeholder bidrag for eksisterende data fra f.eks. metodevalidering og kvalitetskontrol, vil bidrag fra måleinstrumenter være inkluderet.

Indflydelse fra måleinstrumenter vil derfor normalt kun være relevant at vurdere, hvor måleusikkerheden estimeres ud fra en matematisk model, som ikke inkluderer egentlige målinger i betydeligt omfang.

Kalibreringsstandarder og referencematerialer

I tilfælde, hvor måleusikkerhed estimeres på baggrund af eksisterende data, f.eks. fra metodevurdering, præstationsprøvning eller kvalitetskontrol, vil en referenceværdi indgå i estimering af bias (systematisk afvigelse).

Den ekspanderede måleusikkerhed skal inkludere bias. Det bemærkes, at det normalt vil være hensigtsmæssigt, at signifikant bias søges elimineret.

Usikkerhed på referenceværdier, der anvendes til vurdering af størrelse af bias, skal indgå i den ekspanderede måleusikkerhed, når usikkerheden har signifikant betydning, hvad den i mange tilfælde har. En referenceværdi kan f.eks. være nominal værdi ved præstationsprøvning, referenceværdi for et certificeret referencemateriale eller en beregnet værdi ud fra fremstilling for en kontrolprøve fremstillet af laboratoriet selv. I de to første tilfælde vil flertallet af leverandører oplyse usikkerheden på referenceværdien. Laboratoriet må sikre sig, om den oplyste usikkerhed på referenceværdier er måleusikkerhed eller ekspanderet måleusikkerhed. Referencelaboratoriet anbefaler, at usikkerhed på referenceværdien altid indgår.

Hvor måleusikkerheden estimeres på baggrund af eksisterende data, må laboratoriet i det enkelte tilfælde vurdere, om spredning på fremstilling af kalibreringsstandarder og usikkerhed på disse korrekte værdi indgår i spredning og bias på data, der anvendes til estimering af måleusikkerhed.

Eksempelvis vil eksisterende data for referencematerialer eller kontrolprøver, der med sikkerhed er uafhængige af anvendte kalibreringsstandarder, give information om den samlede bias, inklusive bidrag fra de anvendte kalibreringsstandarder, hvorfor usikkerhed på kalibreringsstandardernes korrekte værdi ikke skal indgå separat.

Fremstilling af kalibreringsopløsninger foregår ved enhedsoperationer så som vejning og afmåling af volumen, der har ubetydelig usikkerhed i forhold til de øvrige usikkerhedsbidrag for de fleste kemiske målinger. En overordnet vurdering i forhold til størrelsen af eksempelvis spredning på kontrolprøver vil derfor i de fleste tilfælde være tilstrækkelig. I den overordnede vurdering skal indgå en overvejelse over, hvilke dele af fremstilling af kalibreringsstandarder der sker dagligt og derfor indgår i variation ved gentagelse af måling. De dele af fremstillingen af kalibreringsstandarder, der ikke foregår dagligt, indgår sandsynligvis ikke i variation ved gentagen måling og kan derfor give et yderligere bidrag til måleusikkerheden.

Tilsvarende overvejelser er relevante, når ekspanderet måleusikkerhed estimeres ud fra en matematisk model.

De bemærkes, at krav til ekspanderet måleusikkerhed i bekendtgørelsen tager højde for forventelige bidrag fra usikkerhed på referenceværdier.

Software mv. anvendt i forbindelse med målinger

I tilfælde, hvor måleusikkerhed estimeres på baggrund af eksisterende data, f.eks. fra metodevurdering, præstationsprøvning eller kvalitetskontrol, er det overvejende sandsynligt, at usikkerhedsbidrag fra anvendt software mv. indgår i spredning eller bias fra disse data.

Når ekspanderet måleusikkerhed estimeres ud fra en matematisk model, kan overvejelse over indflydelse fra software være relevant.

Usikkerhedsbidrag fra korrektionsfaktorer

I visse tilfælde korrigeres resultater for systematiske effekter, eksempelvis hvis en måling indebærer en ekstraktion, der ikke er 100% effektiv. Det bemærkes, at det normalt vil være hensigtsmæssigt, at undgå systematiske effekter og dermed korrektionsfaktorer, da der ofte er betydelig usikkerhed knyttet til størrelsen af korrektionsfaktorerne.

I tilfælde, hvor måleusikkerhed for den type analyser estimeres på baggrund af eksisterende data, f.eks. fra metodevurdering, præstationsprøvning eller kvalitetskontrol, bør laboratoriet vurdere, om usikkerhed på bestemmelse af korrektionsfaktoren indgår i spredningen på de eksisterende data. Forhold af betydning er procedure for bestemmelse af korrektionsfaktoren

- bestemmes den i forbindelse med hver analyseserie, periodisk eller er den bestemt en gang for alle ved indkøring af metoden? - samt den tidsperiode, de eksisterende data er indsamlet over.

Når ekspanderet måleusikkerhed estimeres ud fra en matematisk model, bør usikkerhedsbidrag fra eventuelle korrektionsfaktorer indgå.

Estimering af måleusikkerhed

Der er oftest mere end ét bidrag til den ekspanderede måleusikkerhed, og de enkelte bidrag skal samles til en kombineret standardusikkerhed, der udtrykker en standardafvigelse, der sætter tal på måleusikkerheden (bekendtøgørelsens afsnit 1.0).

Når måleusikkerhed estimeres på baggrund af eksisterende data, f.eks. fra metodevurdering, præstationsprøvning eller kvalitetskontrol, kan de enkelte bidrag f.eks. samles som beskrevet i Nordtest håndbog for beregning af måleusikkerhed. Håndbogen kan hentes på Nordic Innovation's hjemmeside /3/.

Ved estimering af måleusikkerhed ud fra en matematisk model kan denne (kombineret standardusikkerhed) f.eks. bestemmes som beskrevet i Guide to the expression of uncertainty in measurement, i daglig tale benævnt GUM /4/.

Ekspanderet måleusikkerhed

Ekspanderet måleusikkerhed beregnes generelt ved multiplikation af måleusikkerheden med en dækningsfaktor. Dækningsfaktoren skal, jf. bekendtgørelsens bilag 1.1.3, give et konfidensniveau på 95%. Den er i bekendtgørelsen fastsat til 2, dvs.

Ekspanderet måleusikkerhed = 2 • måleusikkerhed.

Referencer

- /1/ ILAC-G17: Introducing the concept of uncertainty of measurement in testing in association with the application of the standard ISO/IEC 17025. Guidance document 17 (2002).
- /2/ DANAK AB 13: Estimering og rapportering af måleusikkerhed ved kvantitativ kemisk og mikrobiologisk prøvning samt medicinsk undersøgelse. Akkrediteringsbestemmelse AB 13 (2009). (<http://www2.danak.dk/akkreditering/AB/AB13.pdf>)
- /3/ Nordtest Technical Report TR 537: Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories (2004). (<http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>).
- /4/ ISO/IEC Guide 98-3: Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995) (2008).