

Jämförelse av mätresultat och det certifierade värdet

Januari 2010

Författare: Thomas Linsinger

Europeiska kommissionen – Gemensamma
forskningscentret

Institutet för referensmaterial och
referensmätningar (IRMM)

Retieseweg 111, BE-2440 Geel, Belgien

E-post: thomas.linsinger@ec.europa.eu

www.erm-crm.org

I detta meddelande förklaras hur resultatet av en mätning på ett certifierat referensmaterial jämförs med det certifierade värdet. Metoden går ut på att skillnaden mellan det certifierade värdet och mätvärdet jämförs med osäkerheten i skillnaden, dvs. det certifierade värdets och mätvärdets kombinerade osäkerhet. Meddelandet innehåller riktlinjer för bestämning av mätresultats standardosäkerhet.

INLEDNING

En av de vanligaste tillämpningarna för certifierade referensmaterial är validering av mätmetoder. Valideringen går till så att mätresultaten av certifierade referensmaterial jämförs med de certifierade värdena. Jämförelsen beskrivs ofta kvalitativt genom att man anger att mätresultaten "överensstämmer", "överensstämmer väl" eller "till fullo överensstämmer" med de certifierade värdena. Det finns emellertid en strukturerad och kvantitativ metod som gör det möjligt att bestämma om en avvikelse föreligger.

Metoden tar hänsyn till det certifierade värdet, mätresultatet och deras respektive osäkerhet. Dessa osäkerheter kombineras och den utvidgade osäkerheten jämförs med skillnaden. I det här meddelandet beskrivs hur osäkerheten uppskattas och hur mätresultat jämförs med ett certifierat värde.

GRUNDLÄGGANDE PRINCIPER

Efter mätning på ett certifierat referensmaterial (CRM) beräknas den absoluta skillnaden mellan det genomsnittliga mätvärdet och det certifierade värdet med hjälp av följande formel:

$$\Delta_m = |c_m - c_{CRM}|$$

Δ_mabsolut skillnad mellan det
genomsnittliga mätvärdet och det
certifierade värdet

c_mgenomsnittligt mätvärde

c_{CRM}certifierat värde

Varje mätning är behäftad med en viss osäkerhet, u_m , enligt vad som beskrivs i ISO-dokumentet *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM) [1] och i Eurachem/CITAC:s riktlinjer *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement* [2]. Detta innebär att ett mätresultat endast är känt inom gränserna dess osäkerhet. På samma sätt är ett certifierat referensmaterials certifierade värde endast känt med en viss osäkerhet, u_{CRM} , som anges i certifikatet. Osäkerheter uttrycks vanligen som standardavvikelser, men det är endast variansen (kvadraten på standardavvikelsen)

som är additiv. Osäkerheten i Δ_m är u_{Δ} , som beräknas utifrån det certifierade värdets osäkerhet och mätresultatets osäkerhet enligt följande formel:

$$u_{\Delta} = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2}$$

u_{Δ}mätresultatets och det certifierade
värdets kombinerade osäkerhet (= osäkerheten av Δ_m)

u_mmätresultatets osäkerhet

u_{CRM}det certifierade värdets osäkerhet

Den utvidgade osäkerheten (expanded uncertainty) U_{Δ} , som svarar mot ett konfidensintervall på omkring 95 %, erhålls genom att u_{Δ} multipliceras med en täckningsfaktor (k), som i regel är lika med 2.

$$U_{\Delta} = 2 \cdot u_{\Delta}$$

U_{Δ}utvidgad osäkerhet för skillnaden
mellan mätresultatet och det
certifierade värdet

För att utvärdera metodens prestanda jämförs Δ_m med U_{Δ} . Om $\Delta_m \leq U_{\Delta}$ finns det inte någon signifikant skillnad mellan mätresultatet och det certifierade värdet.

BESTÄMNING AV ENSKILDA OSÄKERHETER

Det certifierade värdets osäkerhet

De utvidgade osäkerheterna, U_{CRM} , för varje certifierat värde anges i certifikatet. Varje ERM®-certifikat innehåller också en fotnot där det förklaras hur osäkerheten har härletts (se figurerna 1 och 2). I de flesta fall är täckningsfaktorn uttryckligen angiven (se exemplet i figur 1). Det certifierade värdets standardavvikelse, u_{CRM} , erhålls genom att den angivna utvidgade osäkerheten divideras med täckningsfaktorn.

I vissa fall kan osäkerheten uttryckas som det 95-procentiga konfidensintervallet för medelvärdet av laboratoriemedelvärdena (se exemplet i figur 2). I detta fall måste t-faktorn för ett 95-procentigt konfidensintervall med $n-1$

frihetsgrader (där n är antalet laboratorier) bestämmas utifrån statistiska tabeller. [Alternativt kan t -faktorn beräknas med hjälp av funktionen $\text{tinv}(0,05, n-1)$ i MS Excel®]. Det certifierade värdets standardosäkerhet u_{CRM} erhålls sedan genom att den angivna utvidgade osäkerheten divideras med t -faktorn.

Mätvärdets osäkerhet

Enligt ISO/IEC 17025 [3] måste mätosäkerheten vara känd för varje mätning. Om det inte går att ställa upp en fullständig osäkerhetsbudget kan mätosäkerheten uppskattas med någon av följande metoder (angivna i fallande ordning beroende på hur användbara de är):

- 1) Standardavvikelsen för reproducerbarheten inom laboratoriet (mellanliggande precision, intermediate precision), som kan bestämmas till exempel utifrån kvalitetskontrolldiagram, kan användas som en (grov) uppskattning av u_m .
- 2) Standardavvikelsen för reproducerbarheten från andra källor (t.ex. de certifieringsrapporter som är tillgängliga på www.erm-crm.org eller en provningsjämförelse mellan laboratorier) kan användas sedan det har styrkts att laboratoriet har lika bra prestanda som deltagarna i den aktuella provningsjämförelsen.
- 3) Standardavvikelsen för mätningar kan användas som en mycket grov uppskattning. Detta innebär vanligtvis att den verkliga osäkerheten underskattas.

EXEMPEL ERM-BB445 (PCB I GRISFETT)

PCB 52: certifierat värde = $12.9 \pm 0.9 \mu\text{g/kg}$. Av fotnot 2 i certifikatet framgår att en täckningsfaktor $k = 2$ användes. u_{CRM} är därför $0.9/2 \mu\text{g/kg} = 0.45 \mu\text{g/kg}$. Laboratiemätningarna gav ett medelvärde på $14.3 \pm 1.8 \mu\text{g/kg}$ (en standardavvikelse för 6 mätningar som gjorts under loppet av tre veckor). För att jämföra resultatens medelvärde med det certifierade värdet divideras standardavvikelsen med kvadratroten ur antalet mätningar. u_m uppskattas därför till $1.8/\sqrt{6} \mu\text{g/kg} = 0.74 \mu\text{g/kg}$.

$$\Delta_m = |c_m - c_{MRC}| = |14.3 - 12.9| \mu\text{g/kg} = 1.4 \mu\text{g/kg}$$

$$u_\Delta = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} = \sqrt{0.74^2 + 0.45^2} \mu\text{g/kg} = 0.87 \mu\text{g/kg}$$

Den utvidgade osäkerheten U_Δ är $2 \cdot u_\Delta = 1.7 \mu\text{g/kg}$. Detta är större än skillnaden Δ_m mellan det certifierade värdet och mätvärdet. Det uppmätta medelvärdet skiljer sig därför inte signifikant från det certifierade värdet.

ERM® - BB445

PORK FAT		
Chlorobiphenyl ¹⁾ Ballschmiter No. (Congener name)	Mass fraction	
	Certified value ²⁾ [$\mu\text{g/kg}$]	Uncertainty ³⁾ [$\mu\text{g/kg}$]
28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl)	14.8	1.3
52 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl)	12.9	0.9

¹⁾ As obtained by quantification using GC methods.
²⁾ Unweighted mean value of the means of 8 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory with a different method of determination. The certified value and its uncertainty are traceable to the International System (SI).
³⁾ Estimated expanded uncertainty U with a coverage factor $k=2$, corresponding to a level of confidence of about 95% defined in the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), ISO, 1995. Uncertainty contributions a

Figur 1: Certifikat med utvidgad osäkerhet. Det certifierade värdets standardosäkerhet (u_{CRM}) erhålls genom att den utvidgade osäkerheten divideras med täckningsfaktorn (i detta fall 2, markerad med rött).

ERM® - CC580

ESTUARINE SEDIMENT		
Parameter	Mass fraction (based on dry mass)	
	Certified value ¹⁾	Uncertainty ²⁾
Total Hg	132 mg / kg	3 mg / kg
CH ₃ Hg ⁺	75 μg / kg	4 μg / kg

¹⁾ Unweighted mean value of the means of 11 to 13 accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and / or with a different method of determination. Certified value is based on dry mass. The certified values are traceable to SI.
²⁾ The certified uncertainty is the half-width of the 95 % confidence interval of the mean defined in U . k -factors were chosen according to the t-distribution depending of the number of accepted sets of results and were 2.179 for total Hg and 2.228 for MeHg.

Figur 2: Certifikat med konfidensintervall. Det certifierade värdets standardosäkerhet (u_{CRM}) erhålls genom att den utvidgade osäkerheten (i detta fall 4 för CH₃Hg) divideras med täckningsfaktorn (i detta fall 2.228, markerad med rött).

1 Internationella standardiseringsorganisationens (1993) "Guide to the expression of uncertainty in measurement". ISO, Genève. ISBN 92-67-10188-9.

2 Ellison SLR, Roesslein M, Williams A (eds) (2000) EURACHEM/CITAC:s riktlinjer "Quantifying uncertainty in analytical measurement", andra upplagan. EURACHEM. ISBN 0-948926-15-5. Tillgänglig på <http://www.eurachem.com>

3 Internationella standardiseringsorganisationen (1999) ISO/IEC 17025: "General Requirements for the competence of testing and calibration laboratories". ISO, Genève.