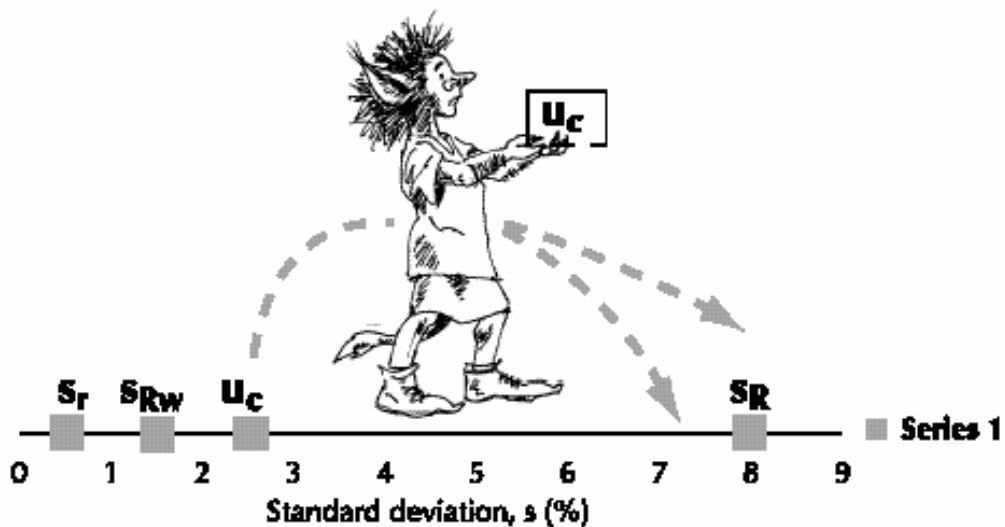


Εγχειρίδιο  
για την  
εκτίμηση της  
Αβεβαιότητας της Μέτρησης

σε

Περιβαλλοντικά εργαστήρια





**Εγχειρίδιο  
για την  
εκτίμηση της  
Αβεβαιότητας της Μέτρησης**

**σε**

**Περιβαλλοντικά εργαστήρια**

**3<sup>η</sup> Έκδοση Φεβρουάριος 2008**

**Nordtest project 1589-02**

**Project participants**

Bertil Magnusson, SP, Sweden

Teemu Näykki, SYKE, Finland  
Håvard Hovind, NIVA, Norway

Mikael Krysell, Eurofins A/S, Δανία

Drawings by Petter Wang, NIVA, Νορβηγία

**Valuable comments on the  
contents have been provided by:**

Rolf Flykt, Sweden

Irma Mäkinen, Finland

Ulla O. Lund, Denmark

Steve Ellison, UK

**Downloading address:** [www.nordicinnovation.net](http://www.nordicinnovation.net)

Την μετάφραση του κειμένου στην Ελληνική  
επιμελήθηκαν:

Ε. Μπακέας, Λέκτορας Αναλυτικής Χημείας

Κ. Ευσταθίου, Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας

Κ. Ζόρπας, Μεταπτυχιακός Φοιτητής Χημείας

Κ. Μπούρος, Μεταπτυχιακός Φοιτητής Χημείας

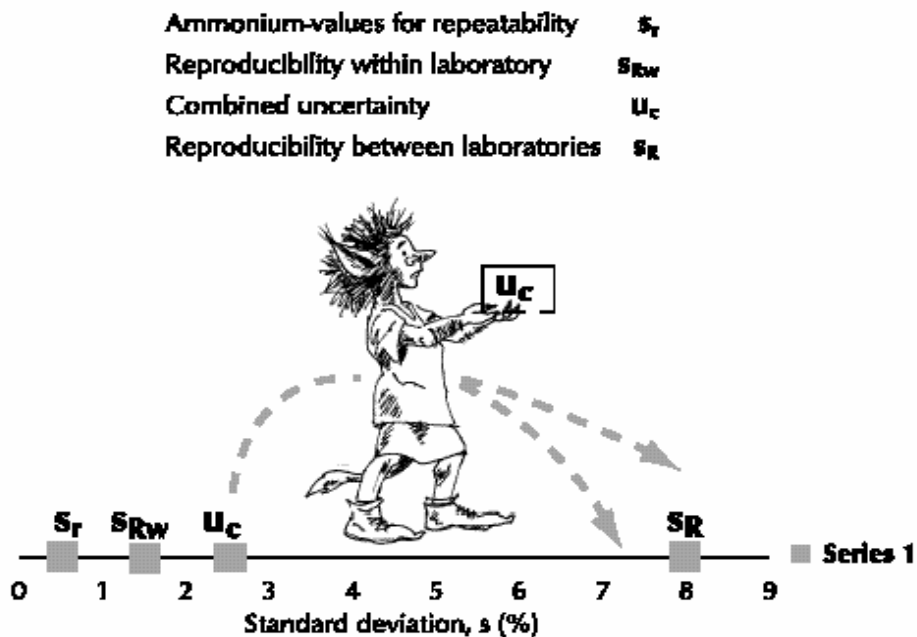
<b>1 ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ.....</b>	<b>1</b>
<b>2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>3</b>
2.1 ΠΕΔΙΟ ΚΑΙ ΤΟΜΕΑΣ ΤΗΣ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ.....	3
2.2 ΣΧΟΛΙΟ ΤΩΝ ΠΕΛΑΤΩΝ.....	3
2.3 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ.....	4
<b>3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ, U - ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ.....</b>	<b>6</b>
3.1 ΑΝΑΓΚΕΣ ΠΕΛΑΤΩΝ .....	7
3.2 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ.....	7
3.3 ΣΥΝΟΠΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ .....	9
<b>4 ΕΝΔΟΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ - U(RW).....</b>	<b>10</b>
4.1 ΑΠΑΙΤΗΣΕΙΣ ΠΕΛΑΤΩΝ .....	10
4.2 ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΠΟΥ ΚΑΛΥΠΤΟΥΝ ΟΛΟΚΛΗΡΗ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ 10	
4.3 ΔΕΙΓΜΑ ΕΛΕΓΧΟΥ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ ΚΑΙ ΤΑ ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ .....	11
4.4 ΑΣΤΑΘΗ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΛΕΓΧΟΥ .....	13
<b>5. ΣΦΑΛΜΑ ΜΕΘΟΔΟΥ ΚΑΙ ΣΦΑΛΜΑ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ- U(BIAS) .....</b>	<b>15</b>
5.1 ΕΠΙΚΥΡΩΜΕΝΟ ΥΛΙΚΟ ΑΝΑΦΟΡΑΣ .....	15
5.2 ΔΙΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ .....	17
5.3 ΑΝΑΚΤΗΣΗ .....	18
<b>6 ΑΝΑΠΑΡΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΩΝ, S<sub>R</sub> .....</b>	<b>19</b>
6.1 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΟΥ ΔΙΝΟΝΤΑΙ ΣΤΗΝ ΤΥΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΜΕΘΟΔΟ .....	19
6.2 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΑΠΟ ΤΙΣ ΔΙΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ.....	19
<b>7 ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ.....</b>	<b>21</b>
7.1 ΑΜΜΩΝΙΟ ΣΕ ΝΕΡΟ.....	21
7.2 ΒΟD ΣΕ ΑΠΟΒΛΗΤΑ.....	21
7.3 ΡCΒ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ.....	25
<b>9 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>32</b>
<b>10 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....</b>	<b>33</b>
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: ΚΕΝΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΡΟΗΣ ΓΙΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ.....	33
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2: ΚΕΝΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΝΟΨΗΣ.....	34
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3: ΜΟΝΤΕΛΟ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΕΙΤΑΙ ΣΕ ΑΥΤΟ ΤΟ ΕΓΧΕΙΡΙΔΙΟ .....	35
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4: ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ ΓΙΑ ΤΟ ΝΗ <sub>4</sub> -N ΤΗΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ 3.2 ..	36
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5: ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΓΙΑ ΝΗ <sub>4</sub> -N ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΥ 4.3 .....	37
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6: ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΟΞΥΓΟΝΟ ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΥ 4.4.....	39
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 7: ΑΚΑΤΕΡΓΑΣΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΓΙΑ ΤΟ ΒΟD ΤΗΣ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΥ 7.2 .....	40
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 8: ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΤΥΠΙΚΗΣ ΑΠΟΚΛΙΣΗΣ ΑΠΟ ΤΟ ΕΥΡΟΣ .....	41
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 9: ΠΙΝΑΚΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ .....	42



# 1 Ορισμοί και συντμήσεις

$s$	Εκτιμητήρια της τυπικής απόκλισης του πληθυσμού που προκύπτει από περιορισμένο αριθμό ( $n$ ) μετρήσεων ( $x_i$ )
$\bar{x}$	Μέση τιμή
$u(x)$	Ανεξάρτητη τυπική αβεβαιότητα (GUM, /1/).
$uc$	Συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα (GUM, /1/)
$U$	Διευρυμένη συνδυασμένη αβεβαιότητα σε 95 % στάθμη εμπιστοσύνης
$r$	Όριο επαναληψιμότητας – μέτρο απόδοσης για μία υπό εξέταση μέθοδο ή μία καθορισμένη διαδικασία που εκτελείται κάτω από <b>συνθήκες επαναληψιμότητας</b> . <b>Συνθήκες επαναληψιμότητας:</b> Συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται ανεξάρτητες δοκιμές και τα αποτελέσματα λαμβάνονται με την ίδια μέθοδο, σε πανομοιότυπα δείγματα, στο ίδιο εργαστήριο, από τον ίδιο αναλυτή, χρησιμοποιώντας το ίδιο όργανο και σε μικρό χρονικό διάστημα. Επαναληψιμότητα (πιστότητα σε συνθήκες επαναληψιμότητας) η οποία καλείται και ως “within run precision” (ISO 3534-1, /6/).
$s_r$	Τυπική απόκλιση επαναληψιμότητας μίας μέτρησης (μπορεί να υπολογιστεί από σειρά διπλών αναλύσεων)
$R$	Όριο αναπαραγωγιμότητας – μέτρο απόδοσης για μία υπό εξέταση μέθοδο ή διαδικασία όπου τα αποτελέσματα λαμβάνονται κάτω από <b>συνθήκες αναπαραγωγιμότητας</b> . <b>Συνθήκες αναπαραγωγιμότητας:</b> Συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιούνται ανεξάρτητες δοκιμές και τα αποτελέσματα λαμβάνονται με την ίδια μέθοδο, σε πανομοιότυπα δείγματα, αλλά σε διαφορετικά εργαστήρια και διαφορετικούς αναλυτές, χρησιμοποιώντας διαφορετικά όργανα. Αναπαραγωγιμότητα (πιστότητα κάτω από συνθήκες αναπαραγωγιμότητας) οποία καλείται και ως “between lab precision” (ISO 3534-1, /6/).
$s_R$	Τυπική απόκλιση αναπαραγωγιμότητας μίας μέτρησης (μπορεί να υπολογιστεί από ασκήσεις επικύρωσης με τη συμμετοχή πολλών εργαστηρίων ή από διεργαστηριακές συγκρίσεις π.χ δοκιμές ικανότητας) Σημείωση: $R=2.8 \times s_R$
$R_w$	Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα = ενδιάμεση πιστότητα μεταξύ της $r$ και της $R$ , όπου ο αναλυτής και/ή ο εξοπλισμός και/ή ο χρόνος και/ή η βαθμολόγηση μπορεί να μεταβάλλονται, αλλά στο ίδιο εργαστήριο. Ένα εναλλακτικό όνομα είναι η ενδιάμεση πιστότητα
$s_{Rw}$	Τυπική απόκλιση ενδοεργαστηριακής επαναληψιμότητας (μπορεί να υπολογιστεί από την τυπική απόκλιση ενός δείγματος ελέγχου που αναλύεται για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα, κατά προτίμηση ένα έτος)
$CRM$	Πιστοποιημένο Υλικό Αναφοράς
Πιστοποιημένη τιμή	Τιμή που έχει οριστεί σε ένα CRM και έχει ποσοτικοποιηθεί μέσω διαδικασίας πιστοποίησης (ιχνηλάσιμο στο SI-σύστημα και με γνωστή αβεβαιότητα)

Αποδεκτή /Ονομαστική τιμή	Ονομαστική τιμή που έχει οριστεί, π.χ σε μία διεργαστηριακή σύγκριση και η οποία αποτελεί την καλύτερη αντιπροσώπευση της ‘αληθούς τιμής’
$u(Cref)$	Τμήμα αβεβαιότητας που προέρχεται από την πιστοποιημένη ή ονομαστική τιμή
Συστηματικό Σφάλμα (bias)	Διαφορά μεταξύ της μέσης τιμής που υπολογίζεται από μεγάλο αριθμό δειγμάτων και μίας αποδεκτής τιμής αναφοράς (μία πιστοποιημένη ή ονομαστική τιμή). Το μέτρο της ορθότητας συνήθως συνδέεται με τον όρο του συστηματικού σφάλματος(bias). Το σφάλμα μιας μέτρησης, π.χ. για ένα εργαστήριο ή για μια αναλυτική μέθοδο.
$u(bias)$	Αβεβαιότητα του συστηματικού σφάλματος (bias). Η $u(bias)$ , συμπεριλαμβάνεται πάντοτε στους υπολογισμούς της αβεβαιότητας
$RMS_{bias}$	$\sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n}}$
Διεργαστηριακή σύγκριση	Γενικός όρος για τις διεργαστηριακές μελέτες που διεξάγονται είτε για την εύρεση της απόδοσης μίας μεθόδου, είτε της απόδοσης ενός εργαστηρίου (δοκιμές ικανότητας) ή της πιστοποίησης ενός υλικού





## 2 Εισαγωγή

### 2.1 Πεδίο και τομέας εφαρμογής

Αυτό το εγχειρίδιο προορίζεται για τα περιβαλλοντικά εργαστήρια δοκιμής στις σκανδιναβικές χώρες, προκειμένου να βοηθήσει στην εφαρμογή της έννοιας της αβεβαιότητας ενός αποτελέσματος για τις μετρήσεις ρουτίνας. Ο στόχος είναι να παρασχεθεί ένας πρακτικός, κατάνοητός και αποδεκτός τρόπος για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας, βασιζόμενοι κυρίως στα ήδη υπάρχοντα στοιχεία ελέγχου ποιότητας και επικύρωσης, σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία πιστοποίησης/12 /, την τεχνική αναφορά της Eurolab αριθ. 1.3/και το ISO/ DTS 21748 οδηγός/8/. Η Nordtest έχει υποστηρίξει αυτό πρόγραμμα οικονομικά προκειμένου να προωθηθεί και να ενισχυθεί η εναρμόνιση μεταξύ των εργαστηρίων στη σκανδιναβική αγορά.

Παρουσιάζονται και εξηγούνται πρακτικά παραδείγματα, που λαμβάνονται καθημερινά απ' όλου του κόσμου τα περιβαλλοντικά εργαστήρια. Εντούτοις, η προσέγγιση είναι πολύ γενική και πρέπει να ισχύσει στα περισσότερα εργαστήρια δοκιμής στο χημικό τομέα.

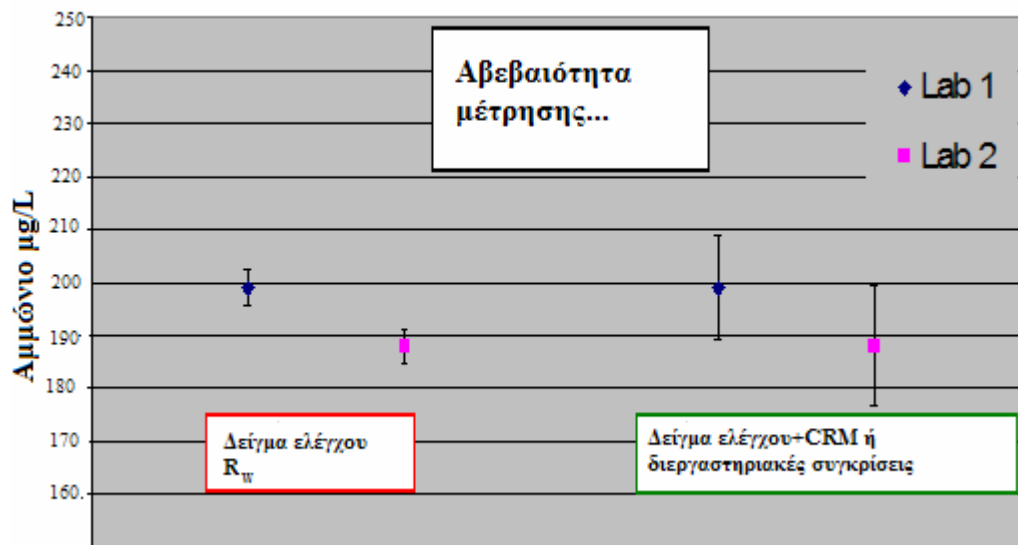
Το εγχειρίδιο καλύπτει όλα τα βήματα στην αναλυτική αλυσίδα από την άφιξη του δείγματος στο εργαστήριο μέχρι να αναφερθούν τα τελικά δεδομένα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα ζωτικής σημασίας μέρη της συνολικής αβεβαιότητας, όπως δειγματοληψία, μεταφορά του δείγματος και πιθανά σημαντικά σφάλματα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης και ανάκτησης στοιχείων δεν συμπεριλαμβάνονται.

Οι συστάσεις στο παρόν έγγραφο αφορούν κυρίως την καθοδήγηση. Αναγνωρίζεται ότι ενώ οι συστάσεις που παρουσιάζονται διαμορφώνουν μια έγκυρη προσέγγιση αξιολόγησης της αβεβαιότητας για πολλούς λόγους, άλλες κατάλληλες προσεγγίσεις μπορούν επίσης να υιοθετηθούν- βλέπε τις αναφορές στην παράγραφο 9. Ειδικά ο οδηγός της EURACHEM/ CITAC- Guide/2/ είναι χρήσιμος σε περιπτώσεις όπου δεν είναι διαθέσιμα προηγούμενα ικανοποιητικά δεδομένα και επομένως πρόκειται να χρησιμοποιηθεί η μαθηματική αναλυτική προσέγγιση σύμφωνα με το GUM/1//1/ με όλα τα διαφορετικά στάδια.

Η βασική γνώση στη χρήση του ελέγχου ποιότητας και των στατιστικών κρίνεται απαραίτητη. Προκειμένου να καταστήσουμε δυνατό στον αναγνώστη να παρακολουθήσει τους υπολογισμούς, υπάρχει κάποιο ακατέργαστο υλικό μέσα παραρτήματα.

### 2.2 Σχόλιο των πελατών

Παλαιότερα, τα εργαστήρια ανέφεραν συνήθως την αβεβαιότητα ως τυπική απόκλιση και η οποία υπολογιζόταν από τα δεδομένα ενός δείγματος εσωτερικού ελέγχου. Για την αβεβαιότητα, αν λάβουμε υπόψη τα σφάλματα που οφείλονται στη μέθοδο και το εργαστήριο και χρησιμοποιώντας έναν παράγοντα κάλυψης ίσο με 2, τότε οι τιμές αυτές μπορεί να δώσουν 2 έως 5 φορές υψηλότερες τιμές αβεβαιότητας απ' ότι πριν(σχήμα 1). Εντούτοις, αυτό δεν απεικονίζει μεταβολές στην απόδοση από το εργαστήριο, απλώς μια πολύ καλύτερη εκτίμηση της πραγματικής παραλλαγής μεταξύ των εργαστηρίων. Στο σχήμα 1, τα αποτελέσματα αμμωνιακών από δύο εργαστήρια βρίσκονται σε καλή συμφωνία- η διαφορά είναι περίπου 5 %. Μπορείτε να το δείτε αυτό εάν κοιτάζετε στα δεξιά όπου η αβεβαιότητα υπολογίζεται σωστά, αλλά δε συμβαίνει το ίδιο και από τα αριστερά, όπου η αβεβαιότητα υπολογίζεται άμεσα από ένα δείγμα ελέγχου και παρουσιάζεται ως τυπική απόκλιση ( $\pm 1 s$ ).



**Σχήμα 1.** Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τα αμμωνιακά από δύο εργαστήρια,  $E_{rg1}=199 \mu\text{g/L}$  και  $E_{rg2}=188 \mu\text{g/L}$ . Από τα αριστερά το σφάλμα έχει υπολογιστεί από αποτελέσματα των δειγμάτων ελέγχου ( $\pm 1s$ ) και από τα δεξιά το σφάλμα που προκύπτει από την αβεβαιότητα της μέτρησης.

## 2.3 Μέτρηση της αβεβαιότητας

Τι είναι η αβεβαιότητα μιας μέτρησης;

- ο αριθμός μετά από  $\pm$
- όλες οι μετρήσεις επηρεάζονται από ένα συγκεκριμένο σφάλμα. Η αβεβαιότητα μας δίνει πληροφορίες για το μέγεθος του σφάλματος μιας μέτρησης που μπορεί να περιέχει. Επομένως, η αβεβαιότητα είναι ένα σημαντικό μέρος του που συνοδεύει κάθε αποτέλεσμα
- Ορισμός: Η αβεβαιότητα είναι "μια παράμετρος που συνδέεται με το αποτέλεσμα μιας μέτρησης, η οποία χαρακτηρίζει τη διασπορά των τιμών που θα μπορούσαν εύλογα να αποδοθούν στο μετρήσιμο (measurand) /1,5/

Ποιος χρειάζεται τις μετρήσεις αβεβαιότητας;

- Ο πελάτης χρειάζεται την αβεβαιότητα μαζί με το αποτέλεσμα για να λάβει μια σωστή απόφαση. Η αβεβαιότητα του αποτελέσματος είναι σημαντική, π.χ. κατά την εξέταση των επιτρεπόμενων (νομικών) ορίων συγκέντρωσης
- Για το εργαστήριο ώστε να γνωρίζει την ποιότητα των μετρήσεών του και για να βελτιώσει ακόμα περισσότερο ποιότητα των αποτελεσμάτων του

Γιατί θα πρέπει το εργαστήριο να παρέχει την αβεβαιότητα;

- Όπως εξηγείται ανωτέρω, το χρειάζονται οι πελάτες για να λάβουν τις σωστές αποφάσεις
- Η εκτίμηση της αβεβαιότητας απαιτείται από το ISO 17025/9/

Πώς λαμβάνεται η αβεβαιότητα;

- Η βάση για την αξιολόγηση περιλαμβάνει μια μέτρηση και μια στατιστική προσέγγιση, όπου οι διαφορετικές πηγές αβεβαιότητας υπολογίζονται και συνδυάζονται σε μια ενιαία αβεβαιότητα
- *‘Η βάση για την εκτίμηση της αβεβαιότητας μέτρησης είναι η υπάρχουσα γνώση (καμία ειδική επιστημονική έρευνα δεν πρέπει να απαιτείται από τα εργαστήρια). Πρέπει να χρησιμοποιούνται τα υπάρχοντα πειραματικά στοιχεία (διαγράμματα ποιοτικού ελέγχου, επικύρωση, διεργαστηριακές συγκρίσεις, CRM κλπ...)* ’ 12/
- Οι οδηγίες δίνονται στη GUM /1 /, με περαιτέρω ανάπτυξη, π.χ. στις ΕΑ οδηγίες /12/, στον οδηγό της Eurachem/Citac /2/, σε μία τεχνική αναφορά ενός ευρωπαϊκού εργαστηρίου και στο ISO/DTS/ 21748/8/

Πώς εκφράζεται το αποτέλεσμα με την αβεβαιότητα μέτρησης;

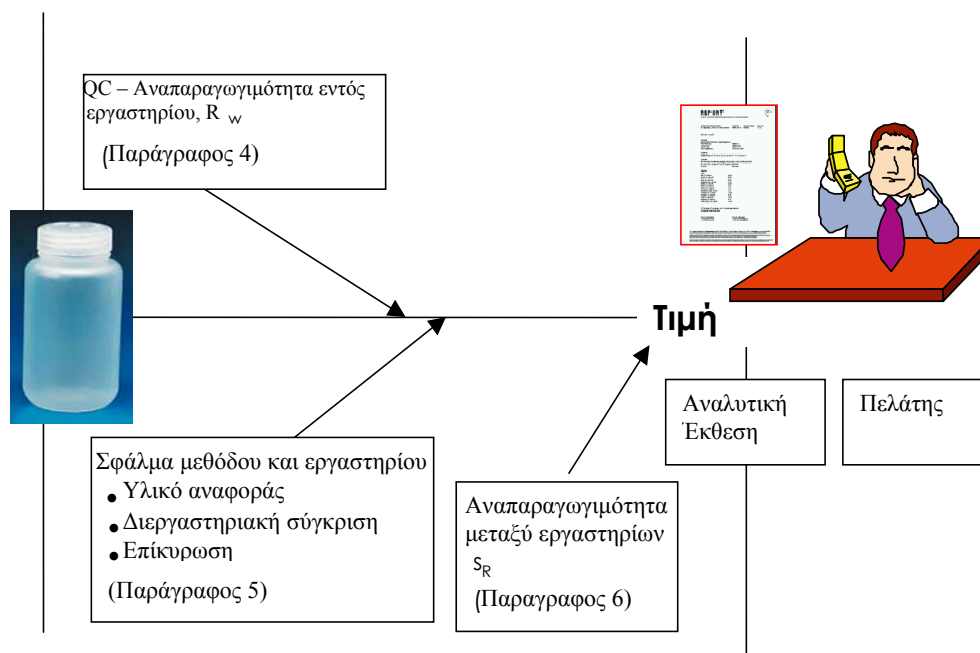
- Η αβεβαιότητα πρέπει κανονικά να εκφράζεται ως  $U$ , η συνδυασμένη διευρυμένη αβεβαιότητα, χρησιμοποιώντας έναν παράγοντα κάλυψης  $k = 2$ , παρέχοντας ένα επίπεδο εμπιστοσύνης περίπου 95%
- Είναι συχνά χρήσιμο να δηλώνεται ο τρόπος υπολογισμού της αβεβαιότητας
- Για παράδειγμα, αν είναι  $\pm 7$  η αβεβαιότητα:
- Αμμώνιο ( $\text{NH}_4^+ -\text{N}$ ) =  $148 \pm 7$   $\mu\text{g/L}$ . Η αβεβαιότητα που είναι 7  $\mu\text{g/L}$  (επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, δηλ. ο παράγοντας κάλυψης  $k=2$ ) υπολογίζεται από δείγματα ελέγχου και από διεργαστηριακές συγκρίσεις

Πώς θα πρέπει να χρησιμοποιείται η αβεβαιότητα;

- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί όπως στο σχήμα 1, για να αποφασιστεί εάν υπάρχει διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων από τα διαφορετικά εργαστήρια, ή αποτελέσματα από το ίδιο εργαστήριο σε διαφορετικές περιπτώσεις (χρονικές τάσεις κ.λπ.)
- Είναι απαραίτητο κατά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με τις επιτρεπόμενες τιμές, π.χ. όρια ανοχής ή επιτρεπόμενες (νομικές) συγκεντρώσεις

### 3. Υπολογισμός της διευρυμένης αβεβαιότητας, U - επισκόπηση

Ένας συνήθης τρόπος για να εκφραστούν οι διαφορετικές συνεισφορές στη συνολική αβεβαιότητα είναι να χρησιμοποιηθεί το αποκαλούμενο διάγραμμα fish-bone ή το διάγραμμα 'αιτίας-αποτελέσματος'. Προτείνουμε ένα μοντέλο (σχήμα 2), όπου είτε συνδυάζεται η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα ( $R_w$ ) με τις εκτιμήτριες της μεθόδου και της εργαστηριακής προκατάληψης (bias), (μοντέλο σφάλματος στο παράρτημα 3) ή την αναπαραγωγιμότητα  $s_R$  που χρησιμοποιείται σπανιότερα, οδηγός ISO 21748/8/. Εναλλακτικά κατασκευάζεται ένα λεπτομερές fish-bone διάγραμμα από το οποίο υπολογίζονται/εκτιμώνται οι ατομικές συνεισφορές αβεβαιότητας. Αυτή η προσέγγιση μπορεί να αποδειχθεί πολύ χρήσιμη κατά τη μελέτη ή την ποσοτικοποίηση των επιμέρους τμημάτων αβεβαιότητας. Έχει παρουσιαστεί, εν τούτοις, ότι σε μερικές περιπτώσεις αυτή η μεθοδολογία υποτιμά την αβεβαιότητα /3 /, εν μέρει επειδή είναι δύσκολο να περιληφθούν όλες οι πιθανές συνεισφορές αβεβαιότητας σε μια τέτοια προσέγγιση. Χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα ή δεδομένα που προκύπτουν από τον έλεγχο ποιότητας (QC) και τα στοιχεία επικύρωσης μεθόδου, η πιθανότητα να συμπεριληφθούν όλες οι συνεισφορές αβεβαιότητας θα μεγιστοποιηθεί.



**Σχήμα 2.** Μοντέλο μέτρησης της αβεβαιότητας (fish-bone διάγραμμα), όπου ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα συνδυάζεται με τις εκτιμήτριες της μεθόδου και της εργαστηριακής προκατάληψης (bias). Εναλλακτικά, σύμφωνα με τον οδηγό ISO 21748.8 / η συνδυασμένη  $u_c$  μπορεί να υπολογιστεί άμεσα από την αναπαραγωγιμότητα μεταξύ των εργαστηρίων ( $s_R$ ). Αυτή η προσέγγιση αντιμετωπίζεται στην παράγραφο 6.

### 3.1 Ανάγκες πελατών

Πριν τον υπολογισμό ή την εκτίμηση της αβεβαιότητας, συστήνεται να βρεθούν ποιες είναι οι ανάγκες των πελατών. Αμέσως μετά, ο κύριος στόχος των πραγματικών υπολογισμών αβεβαιότητας θα είναι να ανακαλυφθεί εάν το εργαστήριο μπορεί να εκπληρώσει τις απαιτήσεις πελατών με την εν λόγω αναλυτική μέθοδο. Εντούτοις, οι πελάτες δεν συνηθίζουν να έχουν απαιτήσεις πάνω σε αυτό το θέμα, έτσι σε πολλές περιπτώσεις πρέπει να προηγηθεί διάλογος με τον πελάτη για τις εκάστοτε απαιτήσεις. Σε περιπτώσεις όπου καμία απαίτηση δεν έχει καθιερωθεί, μια κατευθυντήρια αρχή θα μπορούσε να είναι ότι η υπολογισμένη διευρυμένη αβεβαιότητα,  $U$ , πρέπει να είναι περίπου ίση με, ή λιγότερο από, 2 φορές την αναπαραγωγιμότητα,  $s_R$ .

### 3.2 Διάγραμμα ροής για τους υπολογισμούς αβεβαιότητας

Το διάγραμμα ροής που παρουσιάζεται σε αυτό το τμήμα αποτελεί τη βάση για τη μέθοδο που περιγράφεται σε αυτό το εγχειρίδιο. Το διάγραμμα ροής, που περιλαμβάνει 6 καθορισμένα βήματα, πρέπει να ακολουθείται σε όλες τις περιπτώσεις. Το παράδειγμα με το  $NH_4^+-N$  στο ύδωρ παρουσιάζει τρόπο υπολογισμού της αβεβαιότητας χρησιμοποιώντας το σχέδιο ροής. Οι εξηγήσεις των βημάτων και των συστατικών τους θα ακολουθήσουν στα επόμενα κεφάλαια. Για κάθε βήμα, μπορούν να υπάρξουν μια ή περισσότερες επιλογές για τις επιθυμητές πληροφορίες.

*Υπόβαθρο για το παράδειγμα  $NH_4^+-N$ , αυτόματη φωτομετρική – μέθοδος:* Το εργαστήριο έχει συμμετάσχει σε 6 διεργαστηριακές συγκρίσεις πρόσφατα. Όλα τα αποτελέσματα είναι κάπως υψηλότερα από την αποδεκτή/ονομαστική τιμή. Το εργαστήριο επομένως καταλήγει στο συμπέρασμα ότι μπορεί να υπάρξει ένα θετικό συστηματικό σφάλμα. Κατά μέσον όρο, το σφάλμα είναι + 2,2 %. Αυτό το σφάλμα θεωρείται μικρό από το εργαστήριο και δεν διορθώνεται στα αναλυτικά αποτελέσματά τους, αλλά υπάρχει, και είναι έτσι ένα ακόμα συστατικό αβεβαιότητας. Το ακατέργαστο στοιχείο για αυτό το παράδειγμα βρίσκεται στο παράρτημα 4.

Για αυτή τη μέθοδο, οι κύριες πηγές αβεβαιότητας είναι η μόλυνση και διακύμανση στο χειρισμό δειγμάτων, όπου και οι δύο προκαλούν τα τυχαία συστατικά της αβεβαιότητας. Αυτές οι πηγές αβεβαιότητας θα περιληφθούν στους υπολογισμούς κατωτέρω.

Βήμα	Αντίδραση	Παράδειγμα - Αμμώνιο $\text{NH}_4\text{-N}$
------	-----------	---

- |           |   |   |
|-----------|---|---|
| <b>1.</b> | <b>Καθορισμός του μετρούμενου</b>   | ύδωρ σύμφωνα με το EN/ ISO 11732.11/. Η απαίτηση του πελάτη στην διευρυμένη αβεβαιότητα είναι $\pm 10\%$ .  |
| <b>2.</b> | <b>Υπολογισμός του στοιχείου <math>R_w</math></b><br><b>A) Δείγμα ελέγχου</b><br><b>B) Πιθανά στάδια που δεν καλύπτονται από το δείγμα αναφοράς</b> | A: Τα όρια ελέγχου τίθενται στο $\pm 3,34\%$ (όριο εμπιστοσύνης 95%).<br><br>B: Το δείγμα ελέγχου περιλαμβάνει όλα τα αναλυτικά βήματα.   |
| <b>3.</b> | <b>Υπολογισμός του σφάλματος (bias)</b>   | Από τις διεργαστηριακές συγκρίσεις κατά τη διάρκεια των τελευταίων 3 ετών το συστηματικό σφάλμα ήταν 2,4 , 2,7, 1,9 , 1,4 ,1,8 και 2,9. Το RMS (root mean square) του σφάλματος είναι 2,25 %. Η αβεβαιότητα των ονομαστικών τιμών είναι $u(Cref) = 1,5 \%$ . (βλ. παράρτημα 4). |
| <b>4.</b> | <b>Μετατροπή των συστατικών σε τυπική αβεβαιότητα <math>u(x)</math></b>   | Τα όρια εμπιστοσύνης και όμοιες κατανομές μπορούν να μετατραπούν σε τυπική αβεβαιότητα/ 1,2, 14/.<br>$u(R_w) = 3,34/2 = 1,67\%$<br>$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$<br>$= \sqrt{2,25^2 + 1,5^2} = 2,71 \%$   |
| <b>5.</b> | <b>Υπολογισμός της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας, <math>u_c</math></b>  | Οι απόλυτες αβεβαιότητες μπορούν να αθροιστούν λαμβάνοντας τη ρίζα του αθροίσματος των τετραγώνων τους.<br><br>$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + (u(bias))^2} = \sqrt{1,67^2 + 2,71^2} = 3,18$  |
| <b>6.</b> | <b>Υπολογισμός της διευρυμένης αβεβαιότητας</b><br>$U = 2 \times u_c$   | Ο λόγος υπολογισμού της διευρυμένης αβεβαιότητας γίνεται για να επιτευχθεί μια αρκετά υψηλή εμπιστοσύνη (περίπου 95 %) ώστε η "πραγματική τιμή" να βρίσκεται μέσα στο διάστημα που δίνεται από το αποτέλεσμα της αβεβαιότητας.<br>$U = 2 \times 3,18 = 6,36 \approx 6\%$        |

Η αβεβαιότητα για το  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  θα δηλωθεί λοιπόν ως  $\pm 6\%$  σε αυτό το επίπεδο εμπιστοσύνης.

### 3.3 Συνοπτικός πίνακας για τους υπολογισμούς αβεβαιότητας

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών που γίνονται στο σχέδιο ροής θα συνοψιστούν έπειτα σε έναν συνοπτικό πίνακα.

#### Αμμώνιο στο ύδωρ από το EN/ISO 11732

Η αβεβαιότητα  $U$  (διάστημα εμπιστοσύνης 95%) υπολογίζεται στο  $\pm 6\%$ . Η απαίτηση του πελάτη είναι  $\pm 10\%$ . Οι υπολογισμοί είναι βασισμένοι στα όρια ελέγχου που δίνονται από διαγράμματα ελέγχου και διεργαστηριακές συγκρίσεις.

		Τιμή	Σχετική $u(x)$	Σχόλια
<b>Ενδοεργαστηριακή Αναπαραγωγιμότητα, <math>R_w</math></b>				
Δείγμα Ελέγχου $\bar{x} = 200 \mu\text{g/L}$	$R_w$	Όρια ελέγχου $\pm 3,34\%$	1,67 %	
Άλλα συστατικά		--		
<b>Σφάλμα Μεθόδου και Εργαστηρίου</b>				
Δείγμα αναφοράς	Σφάλμα	--		
Διεργαστηριακές συγκρίσεις	Σφάλμα	$RMS_{bias} = 2,25\%$ $u(Cref) = 1,5\%$	2,71 %	$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$
Πείραμα ανάκτησης	Σφάλμα	--		
<b>Αναπαραγωγιμότητα μεταξύ εργαστηρίων</b>				
Διεργαστηριακές συγκρίσεις	$R$	--	8,8 %	Δεδομένα – βλέπε παρ. 6.2
Πρότυπη μέθοδος	$R$	--		

Η συνδυασμένη αβεβαιότητα,  $u_c$  υπολογίζεται από τις τιμές των ορίων του δείγματος ελέγχου και το σφάλμα από τις διεργαστηριακές συγκρίσεις. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί η  $s_R$  από διεργαστηριακές (βλέπε 6.2) σε περίπτωση που μπορεί να γίνει αποδεκτή μεγαλύτερη αβεβαιότητα.

Μετρούμενο	Συνδυασμένη Αβεβαιότητα $u_c$	Διευρυμένη Αβεβαιότητα $U$
Αμμώνιο	$\sqrt{1,67^2 + 2,71^2} = 3,18\%$	$3,18 \times 2 = 6,4 \approx 6\%$

## 4 Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα - $u(R_w)$

Σε αυτή την ενότητα εξηγούνται οι περισσότεροι κοινοί τρόποι υπολογισμού της ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγικότητας,  $u(R_w)$  που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας:

- Σταθερά δείγματα ελέγχου που καλύπτουν ολόκληρη την αναλυτική διαδικασία. Κανονικά ένα δείγμα σε χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης και ένα σε υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης.
- Δείγματα ελέγχου που δεν καλύπτουν ολόκληρη την αναλυτική διαδικασία. Οι αβεβαιότητες υπολογίζονται από τα δείγματα ελέγχου και από τις διπλές αναλύσεις των πραγματικών δειγμάτων με τα διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης.
- Ασταθή δείγματα ελέγχου.

Είναι εξαιρετικά σημαντικό ότι η εκτίμηση πρέπει να καλύπτει όλα τα βήματα στην αναλυτική αλυσίδα και όλους τους τύπους μήτρας (στη χειρότερη περίπτωση). Τα δεδομένα των δειγμάτων ελέγχου πρέπει να οργανωθούν με τον ίδιο ακριβώς τρόπο όπως τα δείγματα π.χ. εάν ο μέσος όρος διπλών δειγμάτων χρησιμοποιείται για τα συνηθισμένα δείγματα, κατόπιν ο μέσος όρος διπλών δειγμάτων ελέγχου πρέπει να χρησιμοποιηθεί για τους υπολογισμούς.

Είναι επιπλέον σημαντικό να καλυφθούν οι μακροπρόθεσμες διακυμάνσεις μερικών συστηματικών τμημάτων αβεβαιότητας ενδοεργαστηριακά, π.χ. αυτές που προκαλούνται από τα διαφορετικά διαλύματα διατήρησης, νέες παρτίδες κρίσιμων αντιδραστηρίων, τις επαναδιακρίβώσεις του εξοπλισμού, κ.λπ. Προκειμένου να υπάρξει μια αντιπροσωπευτική βάση για τους υπολογισμούς αβεβαιότητας και για να απεικονιστούν οποιοσδήποτε διακυμάνσεις, ο αριθμός των αποτελεσμάτων πρέπει ιδανικά να είναι μεγαλύτερος από 50 και να καλύπτει ένα χρονικό διάστημα περίπου ενός έτους, αλλά οι απαιτήσεις διαφέρουν από τη μέθοδο στη μέθοδο.

### 4.1 Απαιτήσεις πελατών

Μερικά εργαστήρια επιλέγουν να χρησιμοποιήσουν την απαίτηση πελατών κατά τη ρύθμιση των ορίων στα διαγράμματα ελέγχου τους. Η πραγματική απόδοση της μεθόδου δεν είναι ενδιαφέρουσα, εφ' όσον ικανοποιεί τις απαιτήσεις πελατών όσον αφορά την διευρυμένη αβεβαιότητα. Εάν, παραδείγματος χάριν, ο πελάτης ζητά τα δεδομένα με μια (διευρυμένη) αβεβαιότητα  $\pm 10\%$ , έπειτα, από την εμπειρία μας, μια καλή αφετηρία είναι να τεθούν στα όρια ελέγχου στο  $\pm 5\%$ . Το  $u(R_w)$  που χρησιμοποιείται στους υπολογισμούς θα είναι έπειτα  $2,5\%$ <sup>1</sup>. Αυτό είναι ακριβώς μια πρόταση και οι υπολογισμοί αβεβαιότητας θα δείξουν εάν αυτά τα όρια ελέγχου είναι κατάλληλα.

### 4.2 Δείγματα ελέγχου που καλύπτουν ολόκληρη την αναλυτική διαδικασία

Όταν ένα σταθερό δείγμα ελέγχου καλύπτει ολόκληρη την αναλυτική διαδικασία και έχει μια μήτρα παρόμοια με τα δείγματα, η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα σε εκείνο

---

<sup>1</sup> Τα όρια ελέγχου είναι βασισμένα σύμφωνα με το GUM/1/ ως τύπου B εκτιμήτρια με 95% στάθμη εμπιστοσύνης



το επίπεδο συγκέντρωσης μπορεί απλά να υπολογιστεί από τις αναλύσεις του δείγματος ελέγχου.

Εάν οι αναλύσεις που γίνονται καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα επιπέδων συγκέντρωσης, πρέπει να χρησιμοποιηθούν επίσης τα δείγματα ελέγχου και άλλων Παράδειγμα: Για το  $\text{NH}_4\text{-N}$  για δύο επίπεδα συγκέντρωσης δειγμάτων ελέγχου (20 g/L και 250 g/L) χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του έτους 2002. Τα αποτελέσματα για τη μέθοδο ανάλυσης παρουσιάζονται στον κατωτέρω πίνακα:

		<b>Τιμή</b>	<b>Σχετική <math>u(x)</math></b>	<b>Σχόλια</b>
<b>Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα, <math>R_w</math></b>				
Δείγμα ελέγχου 1 $x = 20,01 \text{ } \mu\text{g/L}$	$s_{Rw}$	Τυπική απόκλιση 0,5g/L	2,5 %	Από μετρήσεις του 2002, n = 75
Δείγμα ελέγχου 2 $x = 250,3 \text{ } \mu\text{g/L}$	$s_{Rw}$	Τυπική απόκλιση 3,7g/L	1,5 %	Από μετρήσεις του 2002, n = 50
Άλλα στοιχεία		--		

### 4.3 Δείγμα ελέγχου για τις διαφορετικές μήτρες και τα επίπεδα συγκέντρωσης

Όταν μια συνθετικό διάλυμα ελέγχου χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό έλεγχο, και ο τύπος μητρών του δείγματος ελέγχου δεν είναι ίδιος με τα φυσικά δείγματα, πρέπει να λάβουμε υπόψη τις αβεβαιότητες που προκύπτουν από τις διαφορετικές μήτρες. Παράδειγμα: Για να υπολογίσουμε την επαναληψιμότητα στις διαφορετικές μήτρες, εκτελείται διπλή ανάλυση του αμμωνίου, και το  $s_r$  υπολογίζεται από το αντίστοιχο R%-διάγραμμα (%-διάγραμμα εύρους /13/), που δίνει την επαναληψιμότητα της ανάλυσης των φυσικών δειγμάτων που έχουν μια κανονική διακύμανση μητρών σε διαφορετικά επίπεδα συγκέντρωσης.

Το σύνολο των δεδομένων αποτελείται από 73 διπλές αναλύσεις με εύρος 2 g/L – 16000 g/L. Τα περισσότερα από τα αποτελέσματα ήταν κάτω από 200 g/L. Τα δεδομένα διαιρούνται σε δύο μέρη:

< 15 g/L και > 15 g/L

Η  $s_r$  μπορεί να εξαχθεί από R%-charts κατασκευασμένα και για τα δύο εύρη συγκέντρωσης. Τα δεδομένα δίνονται στο παράρτημα 5. Η τυπική απόκλιση υπολογίζεται από το εύρος (βλ. το παράρτημα 8): *Εύρος*  $x s / 1,128$

		Τιμή	Σχετική $u(x)$	Σχόλια
<b>Ενδοεργαστηριακή Αναπαραγωγιμότητα, <math>R_w</math></b>				
Διακύμανση από τα διπλά δείγματα	$s_R$		5,7 %	n = 43 ( $\bar{X}$ =6,5 μg/L)
2-15 g/L:			3,6 %	n = 30 ( $\bar{X}$ =816μg/L)
> 15 g/L:				

Σε χαμηλά επίπεδα είναι συχνά καλύτερο να χρησιμοποιηθεί η τυπική αβεβαιότητα παρά η σχετική, δεδομένου ότι οι σχετικές τιμές τείνουν να γίνουν ακραίες σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Σε αυτό το παράδειγμα η τυπική  $u(r)$  γίνεται 0,37 μg/L για το φυσικό δείγμα (μέση συγκέντρωση 7 μg/L) και 0,5 μg/L για το δείγμα ελέγχου στην παράγραφο 4.2 (μέση συγκέντρωση 20 μg/L).

Δεδομένου ότι η εκτίμηση από τη διπλή ανάλυση δίνει μόνο την επαναληψιμότητα ( $s_r$ ), πρέπει να συνδυαστεί με τα αποτελέσματα δειγμάτων ελέγχου από την παράγραφο 4.2 για να δώσει μια καλύτερη εκτίμηση του  $s_{Rw}$ . Με αυτό τον τρόπο, η επαναληψιμότητα θα περιληφθεί δύο φορές, αλλά είναι κανονικά μικρή σε σύγκριση με την διακύμανση μεταξύ-ημερών (between-days variation).

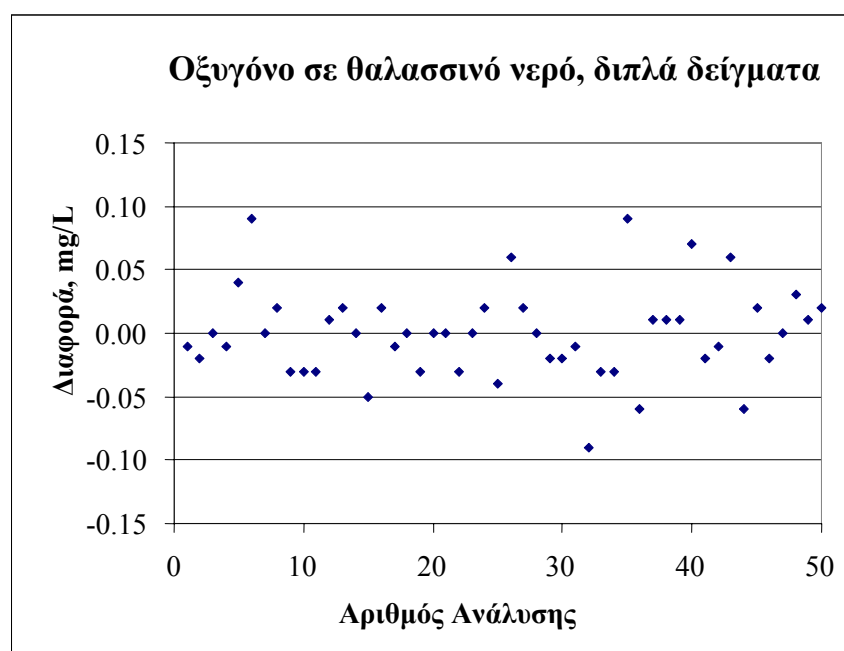
		Τιμή	$u(x)$	Σχόλια
<b>Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα, <math>R_w</math></b>				
Χαμηλό επίπεδο (2-15 μg/L)	$s_{Rw}$	0,5 μg/L από το δείγμα ελέγχου και 0,37 μg/L από τα διπλά δείγματα	0,6 μg/L	Τυπική $u(x) = \sqrt{0,5^2 + 0,37^2}$
Υψηλό επίπεδο (> 15 μg/L)	$s_{Rw}$	1,5% από το δείγμα ελέγχου και 3,6% από τα διπλά δείγματα	3,9 %	Σχετική $u(x) = \sqrt{1,5^2 + 3,6^2}$

Μπορεί να παρατηρηθεί ότι η μήτρα των δειγμάτων έχει κάποια επίδραση στη διακύμανση των αποτελεσμάτων. Ο λόγος για αυτό είναι όχι μόνο η μήτρα, αλλά και το σχετικά χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης (κάτω από 10 μg/L). Το όριο ποσοτικοποίησης ήταν 2 μg/L και η σχετική τυπική απόκλιση εμφανίζεται συνήθως μεγαλύτερη κοντά σε αυτό το όριο (βλ. σχήματα 4 και 5 στην παράγραφο 7.4).

#### 4.4 Ασταθή δείγματα ελέγχου

Εάν το εργαστήριο δεν έχει στη διάθεσή του σταθερά δείγματα ελέγχου, η αναπαραγωγιμότητα μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την ανάλυση των φυσικών διπλών δειγμάτων. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση διπλών δειγμάτων μπορούν να αναπαρασταθούν σε ένα R-διάγραμμα, όπου σχεδιάζεται η διαφορά μεταξύ της πρώτης και δεύτερης ανάλυσης, ή ως R%-διάγραμμα, όπου η τυπική διαφορά μεταξύ του ζεύγους δειγμάτων υπολογίζεται σε % της μέσης τιμής του ζευγαριού δειγμάτων. Η τελευταία προσέγγιση είναι ιδιαίτερα χρήσιμη όταν ποικίλλει η συγκέντρωση αρκετά κατά διαστήματα.

Σε αυτό το παράδειγμα, τα διπλά δείγματα για το οξυγόνο έχουν αναλυθεί σε 50 περιπτώσεις. Τα ακατέργαστα δεδομένα δίνονται στο παράρτημα 6. Η διακύμανση στη συγκέντρωση είναι περιορισμένη, έτσι επιλέγεται μια προσέγγιση R-διαγραμμάτων. Η διαφορά μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης ανάλυσης υπολογίζεται και αναπαρίσταται σε ένα διάγραμμα, δείτε το σχήμα 3. Σε αυτήν την περίπτωση, το δεύτερο αποτέλεσμα αφαιρείται πάντα από το πρώτο κατά την κατασκευή του R-διαγράμματος, δεδομένου ότι είναι σημαντικό να διερευνηθούν οι συστηματικές διαφορές μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου δείγματος. Η τυπική απόκλιση των αποτελεσμάτων μπορεί να υπολογιστεί από το μέσο εύρος των διπλών δειγμάτων (βλ. το παράρτημα 8), και γίνεται σε αυτήν την περίπτωση 0,024. Τα όρια ελέγχου στο  $\pm 2s$  θα βρίσκονται έτσι στο 0,048. Η μέση τιμή του πρώτου προσδιορισμού είναι 7,53, και η  $s_r$  έτσι θα ισούται με  $100 \times 0.024/7,53 = 0,32 \%$ .



Σχήμα 3. Η διαφορά μεταξύ των διπλών μετρήσεων οξυγόνου που σχεδιάζονται σε ένα R-διάγραμμα.

Εντούτοις, αυτό δίνει μόνο τη εντός-ημέρα διακύμανση (επαναληψιμότητα,  $s_r$ ) για τη δειγματοληψία και τη μέτρηση, και θα υπάρξει επίσης ένα "μακροπρόθεσμο" κομμάτι αβεβαιότητας από την διακύμανση στη βαθμονόμηση (εδώ χρησιμοποιείται το θειοσουλφονικό για την τιτλοδότηση ή τη βαθμονόμηση του οξυγόνου, ανάλογα με τη μέθοδο). Για αυτήν την ιδιαίτερη ανάλυση, το κομμάτι της αβεβαιότητας από τη μακροπρόθεσμη διακύμανση στη βαθμονόμηση είναι δύσκολο να μετρηθεί, δεδομένου ότι δεν είναι διαθέσιμο κανένα σταθερό υλικό αναφοράς ή CRM για το διαλυμένο οξυγόνο. Μια μέθοδος θα ήταν να βαθμονομηθεί

το ίδιο διάλυμα θειοσουλφονικού αρκετές φορές κατά τη διάρκεια του μερικών ημερών, και να χρησιμοποιηθεί η διακύμανση μεταξύ των αποτελεσμάτων. Εδώ επιλέγουμε να υπολογίσουμε αυτό το τμήμα της αβεβαιότητας από μια κατάλληλη εικασία, αλλά τα εργαστήρια ενθαρρύνονται για να δοκιμάσουν επίσης την πειραματική προσέγγιση.

Η συνολική ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα για το διαλυμένο οξυγόνο γίνεται έτσι:

	<i>Τιμή</i>	<i>Σχετική u(x)</i>	<i>Σχόλια</i>	
<b>Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα, R<sub>w</sub></b>				
Διπλές μετρήσεις από φυσικά δείγματα, διαφορά που χρησιμοποιείται στα γ-διαγράμματα	<i>s<sub>R</sub></i>	<i>s</i> = 0,024 mg/L <i>X</i> = 7,53 mg/L	0,32 %	Μετρήσεις από το 2000-2002, n= 50
Εκτιμώμενη διακύμανση από διαφορές που παρατηρούνται στη βαθμονόμηση κατά καιρούς		<i>s</i> = 0,5 %	0,5 %	Εκτίμηση, βασισμένη στην εμπειρία
<b>Συνδυασμένη αβεβαιότητα για το R<sub>w</sub></b>				
Επαναληψιμότητα + αναπαραγωγικότητα βαθμονόμησης		$\sqrt{0,32^2 + 0,5^2} = 0,59\%$		

## 5. Σφάλμα μεθόδου και σφάλμα εργαστηρίου- $u(\text{bias})$

Σε αυτό το κεφάλαιο θα περιγραφούν οι πιο κοινοί τρόποι για την εκτίμηση των διάφορων σφαλμάτων που μετέχουν στις μετρήσεις, δηλαδή με χρήση των CRM, η συμμετοχή σε διεργαστηριακές συγκρίσεις (δοκιμές ικανότητας) και δοκιμές ανάκτησης. Οι πηγές σφαλμάτων θα πρέπει να εξαλείφονται όπου αυτό είναι εφικτό. Σύμφωνα με τη GUM/1/ κάθε αποτέλεσμα πρέπει πάντα να διορθώνεται εάν το σφάλμα είναι σημαντικό και βασίζεται σε αξιόπιστα στοιχεία όπως ένα CRM. Εντούτοις, ακόμα κι αν το σφάλμα είναι μηδέν, πρέπει να υπολογιστεί και να αντιμετωπιστεί ως τμήμα αβεβαιότητας. Σε πολλές περιπτώσεις το σφάλμα μπορεί να ποικίλει ανάλογα με τις αλλαγές στη μήτρα. Αυτό μπορεί να απεικονιστεί κατά την ανάλυση διαφόρων μητρών CRMs, π.χ. το σφάλμα μπορεί να είναι είτε θετικό είτε και αρνητικό. Τα παραδείγματα δίνονται και εξηγούνται για τους προτεινόμενους υπολογισμούς.

Για κάθε εκτίμηση της αβεβαιότητας από τη μέθοδο και το εργαστηριακό σφάλμα, πρέπει να υπολογιστούν δύο συστατικά για να ληφθεί το  $u$  (σφάλματος):

- 1) το σφάλμα (ως % διαφορά από την πραγματική ή αποδεκτή τιμή)
- 2) την αβεβαιότητα της πραγματικής/αποδεκτής τιμής  $u(\text{Cref})$  ή  $u(\text{Crecovey})$

$$u(\text{bias}) = \sqrt{RMS_{\text{bias}}^2 + u(\text{Cref})^2} \text{ όπου } RMS_{\text{bias}} = \sqrt{\frac{\sum(\text{bias})^2}{n}}$$

και αν χρησιμοποιείται ένα μόνο CRM θα πρέπει επίσης να συμπεριληφθεί το  $s_{\text{bias}}$  και να εκτιμηθεί το  $u(\text{bias})$  από την εξίσωση /14,15/

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

### 5.1 Επικυρωμένο υλικό αναφοράς

Η κανονική ανάλυση ενός CRM μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστεί το σφάλμα. Το υλικό αναφοράς πρέπει να αναλυθεί σε τουλάχιστον 5 διαφορετικές αναλυτικές παρτίδες (π.χ. 5 διαφορετικές ημέρες) προτού να χρησιμοποιηθούν οι τιμές. Σε αυτό το παράδειγμα η πιστοποιημένη τιμή είναι  $11,5 \pm 0,5$ , με όριο εμπιστοσύνης 95%. Τα αναλυτικά αποτελέσματα δίνουν μέση τιμή 11,9 με μια τυπική απόκλιση 2,21%.

<b>Τμήμα αβεβαιότητας προερχόμενο από την αβεβαιότητα της πιστοποιημένης τιμής</b>	
<b>Βήμα</b>	<b>Βήμα</b>
Μετατρέψτε το όριο εμπιστοσύνης σε $u(\text{Cref})$	Το όριο εμπιστοσύνης είναι $\pm 0,5$ . Διαίρεσέ το με 1,96 για να το μετατρέψεις σε τυπική αβεβαιότητα: $0,5/1,96 = 0,26$
Μετατρέψτε σε σχετική αβεβαιότητα $u(\text{Cref})$	$100 \times (0,26/11,5) = 2,21\%$

- 3 Υπολογίστε το σφάλμα μεθόδου και το σφάλμα του εργαστηρίου

$$\begin{aligned} \text{bias} &= 100 \times (11,9 - 11,5) / 11,5 = 3,48\% \\ s_{\text{bias}} &= 2,2\% \quad (n=12) \\ u(\text{Cref}) &= 2,21\% \end{aligned}$$

- 4 Μετατρέψτε τα συστατικά σε τυπική αβεβαιότητα  $u(x)$

$$\begin{aligned} u(\text{bias}) &= \sqrt{(\text{bias})^2 + \left(\frac{s_{\text{bias}}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(\text{Cref})^2} \\ &= \sqrt{(3,48)^2 + \left(\frac{2,2}{\sqrt{12}}\right)^2 + 2,21^2} = 4,2\% \end{aligned}$$

Αν χρησιμοποιούνται διάφορα **CRMs**: τότε θα πάρουμε διαφορετικές τιμές για το σφάλμα. Η αβεβαιότητα της εκτίμησης του σφάλματος θα υπολογιστεί με τον ακόλουθο τρόπο (βλ. παράγραφο 5.2).

- 3 Υπολογίστε το σφάλμα μεθόδου και το σφάλμα του εργαστηρίου

$$\begin{aligned} \text{Το σφάλμα του CRM1 είναι } & 3,48\%, \quad s=2,2 \quad (n=12), \\ u(\text{Cref}) &= 2,21\% \\ \text{Το σφάλμα του CRM2 είναι } & -0,9\%, \quad s=2,0 \quad (n=7), \\ u(\text{Cref}) &= 1,8\% \\ \text{Το σφάλμα του CRM3 είναι } & 2,9\%, \quad s=2,8 \quad (n=10), \\ u(\text{Cref}) &= 1,8\% \\ \text{Για το σφάλμα του RMS}_{\text{bias}} &= 2,5\% \\ \text{Μέση τιμή } u(\text{Cref}) &= 1,9\% \end{aligned}$$

- 4 Μετατρέψτε τα συστατικά σε τυπική αβεβαιότητα  $u(x)$

$$\begin{aligned} u(\text{bias}) &= \sqrt{\text{RMS}_{\text{bias}}^2 + u(\text{Cref})^2} \\ &= \sqrt{2,50^2 + 1,9^2} = 3,1\% \end{aligned}$$

## 5.2 Διεργαστηριακές συγκρίσεις

Σε αυτήν την περίπτωση τα αποτελέσματα από τις διεργαστηριακές συγκρίσεις χρησιμοποιούνται με τον ίδιο τρόπο όπως ένα υλικό αναφοράς, δηλ. για να υπολογίσουν το σφάλμα. Προκειμένου να υπάρξει μια εύλογα σαφής εικόνα του σφάλματος από τα διεργαστηριακά αποτελέσματα σύγκρισης, ένα εργαστήριο πρέπει να συμμετέχει τουλάχιστον 6 φορές μέσα σε ένα λογικό χρονικό διάστημα.

Τα σφάλματα μπορεί να είναι θετικά είτε αρνητικά. Ακόμα κι αν τα αποτελέσματα εμφανίζονται σε κάποιες περιπτώσεις να δίνουν θετικά σφάλματα και σε άλλες αρνητικά, τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλες οι τιμές σφαλμάτων για την εκτίμηση της αβεβαιότητας  $RMS_{bias}$ .

Όλα αυτά είναι παρόμοια με τις διαδικασίες που ακολουθούνται για τα υλικά αναφοράς. Εντούτοις, η εκτίμηση του σφάλματος από τις διεργαστηριακές συγκρίσεις έχει περισσότερη αβεβαιότητα, και έτσι συνήθως γίνεται λίγο υψηλότερη απ' ό,τι αν χρησιμοποιούσαμε CRMs. Αυτό οφείλεται εν μέρει στο γεγονός ότι η πιστοποιημένη τιμή ενός CRM καθορίζεται ακριβέστερα από μια αποδεκτή τιμή που προκύπτει από μια διεργαστηριακή άσκηση σύγκρισης. Σε μερικές περιπτώσεις η υπολογιζόμενη αβεβαιότητα  $u(Cref)$  που προκύπτει από μια διεργαστηριακή σύγκριση γίνεται πάρα πολύ υψηλή και δεν ισχύει για τον υπολογισμό του  $u$  (*bias*).

<i>Τμήμα αβεβαιότητας προερχόμενη από την αβεβαιότητα της ονομαστικής τιμής</i>	
<b>Βήμα</b>	<b>Παράδειγμα</b>
Βρείτε τις τυπικές αποκλίσεις που προκύπτουν σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητας $s_R$	Η $s_R$ έχει μέση τιμή 9% στις 6 ασκήσεις.
Υπολογίστε την $u(Cref)$	Μέσος αριθμός συμμετεχόντων = 12. $u(Cref) = \frac{s_R}{\sqrt{n}} = \frac{9}{\sqrt{12}} = 2,6\%$

Το σφάλμα είναι 2 %, 7 %, -2 %, 3 %, 6% και 5%, στις 6 διεργαστηριακές συγκρίσεις όπου το εργαστήριο έχει συμμετάσχει.

Ποσοτικοποιείτε το σφάλμα μεθόδου και το σφάλμα εργαστηρίου

$$RMS_{bias}=4,6\% \\ u(Cref)=2,6\%$$

Μετατρέψτε τα συστατικά σε τυπική αβεβαιότητα  $u(x)$

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2} = \\ = \sqrt{4,6^2 + 2,6^2} = 5,3\%$$

### 5.3 Ανάκτηση

Τα πειράματα ανάκτησης, όπως για παράδειγμα η ανάκτηση που υπολογίζεται χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της γνωστής προσθήκης σε μία διαδικασία επικύρωσης μεθόδου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση των συστηματικών σφαλμάτων. Με αυτό τον τρόπο τα δεδομένα της επικύρωσης μπορούν να δώσουν μία αρχική εικόνα για την εκτίμηση της αβεβαιότητας.

Σε ένα πείραμα όπου έγινε βρέθηκαν οι εξής ανακτήσεις σε εμβολιασμένα δείγματα 95 %, 98 %, 97 %, 96 %, 99 % and 96 % για 6 διαφορετικές μήτρες δειγμάτων. Η μέση τιμή των ανακτήσεων ήταν 96.8 %. Το δείγμα εμβολιάστηκε με όγκο 0,5 mL και προστέθηκε με μικροπιπέττα.

Τμήμα αβεβαιότητας για τον ορισμό της 100% ανάκτησης $u(C_{recovery})$	
Στάδιο	Παράδειγμα
Η αβεβαιότητα της 100% ανάκτησης. Τα βασικά συστατικά της αβεβαιότητας είναι η συγκέντρωση, $u(conc)$ του προτύπου και ο προστιθέμενος όγκος $u(vol)$	$u(conc)$ - Πιστοποιητικό $\pm 1,2\%$ (95% στάθμη εμπιστοσύνης) δίνει $= 0,6\%$ $u(vol)$ - Αυτή η τιμή συνήθως παρέχεται στο πιστοποιητικό του κατασκευαστή, διαφορετικά χρησιμοποιείτε τα όρια του εργαστηρίου σας. Το μέγιστο σφάλμα είναι 1% (τετραγωνικό όριο) και η μέγιστη επαναληψιμότητα είναι 0,5% $u(vol) = \sqrt{\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,5^2} = 0,76\%$
Υπολογίστε την $u(C_{recovery})$	$\sqrt{u(conc)^2 + u(vol)^2} = 1,0\%$

Ποσοτικοποιείτε το σφάλμα μεθόδου και το σφάλμα εργαστηρίου

$$RMS_{bias} = 3,44\%$$

$$u(C_{recovery}) = 1,0\%$$

Μετατρέψτε τα συστατικά σε τυπική αβεβαιότητα  $u(x)$

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{recovery})^2}$$

$$= \sqrt{3,44^2 + 1,0^2} = 3,6\%$$



## 6 Αναπαραγωγιμότητα μεταξύ των εργαστηρίων, $s_R$

Εαν οι απαιτήσεις ως προς την αβεβαιότητα είναι χαμηλές, είναι δυνατό να χρησιμοποιηθεί άμεσα το  $s_R$  από τις διεργαστηριακές συγκρίσεις για τον προσεγγιστικό υπολογισμό του  $u_c / 8/$ . Σε αυτή την περίπτωση η διευρυμένη αβεβαιότητα γίνεται  $U=2 \times s_R$ . Το αποτέλεσμα που μπορεί να προκύψει με αυτό τον τρόπο ίσως είναι υπερεκτιμημένο ανάλογα με την ποιότητα του εργαστηρίου. Μπορεί επίσης το αποτέλεσμα να υποτιμάται λόγω της ανομοιογένειας του δείγματος και των διαφορών μητρών.

### 6.1 Στοιχεία που δίνονται στην τυποποιημένη μέθοδο

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ένας αριθμός που λαμβάνεται άμεσα από την τυποποιημένη μέθοδο, το εργαστήριο πρέπει να αποδείξει ότι είναι σε θέση να αποδώσουν σύμφωνα με την τυποποιημένη μέθοδο/8/, δηλ. που καταδεικνύει τον έλεγχο του σφάλματος και την επαλήθευση της επαναληψιμότητας,  $s_r$ . Τα δεδομένα της αναπαραγωγιμότητας μπορούν να εκφραστούν είτε ως τυπική απόκλιση  $s_R$  είτε ως όριο αναπαραγωγιμότητας  $R$  όπου  $s_R = R/2,8$

Το παράδειγμα παρακάτω έχει παρθεί από το ISO/DIS 15586 Ποιότητα νερού — Προσδιορισμός ιχνοστοιχείων με ατομική φασματομετρία απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη Η μήτρα του δείγματος αποτελείται από απόβλητα. Η συνδυασμένη αβεβαιότητα στα απόβλητα,  $u_c$ , υπολογίζεται από την  $s_R$  των διεργαστηριακών συγκρίσεων που αναφέρονται στη μέθοδο ISO.

**Πίνακας 1** ISO/DIS 15586 – Αποτελέσματα από διεργαστηριακές συγκρίσεις. Cd σε νερό με ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη.

Cd		n	Έκτροπες	Αποδεκτή τιμή μg/L	Μέση τιμή μg/L	Ανάκτηση, %	$s_r$ %	$s_R$ %
Συνθετικό	Χαμηλότερο	33	1	0,3	0,303	101	3,5	17,0
Συνθετικό	Υψηλότερο	34	2	2,7	2,81	104	1,9	10,7
Φρέσκο νερό	Χαμηλότερο	31	2		0,572		2,9	14,9
Φρέσκο νερό	Υψηλότερο	31	3		3,07		2,1	10,4
Υπόλειμμα		27	2		1,00		3,1	27,5

Μετρούμενο	Συνδυασμένη αβεβαιότητα $u_c$	Διευρυμένη αβεβαιότητα $U$
Cd	$u_c = 27,5 \%$	$2 \times u_c = 55 \%$ 50 %

### 6.2 Στοιχεία από τις διεργαστηριακές συγκρίσεις

Οι διεργαστηριακές συγκρίσεις είναι πολύτιμα εργαλεία για την αξιολόγηση της αβεβαιότητας. Η αναπαραγωγιμότητα μεταξύ των εργαστηρίων δίνεται από την  $s_R$ .

Αυτά τα στοιχεία μπορούν να χρησιμοποιηθούν καλά από ένα εργαστήριο (που έχει αποδώσει ικανοποιητικά στις συγκρίσεις) ως τυπική αβεβαιότητα της αναλυθείσας παραμέτρου,

υπό τον όρο ότι η σύγκριση καλύπτει όλα τα σχετικά τμήματα και τα βήματα αβεβαιότητας (βλέπει/9 /, ενότητα 5.4.6.3). Παραδείγματος χάριν, η τυπική απόκλιση σε μια διεργαστηριακή σύγκριση,  $s_R$ , μπορεί να χρησιμοποιηθεί άμεσα ως συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα,  $u_c$ .

**Πίνακας 2** Συνοπτικά αποτελέσματα (μέσες τιμές) από 10 διεργαστηριακές συγκρίσεις όπου έχει συμμετάσχει το εργαστήριο Α. Η τυπική απόκλιση της αναπαραγωγιμότητας δίνεται σε απόλυτες μονάδες  $s_R$  και σε σχετικές  $s_R$  %.

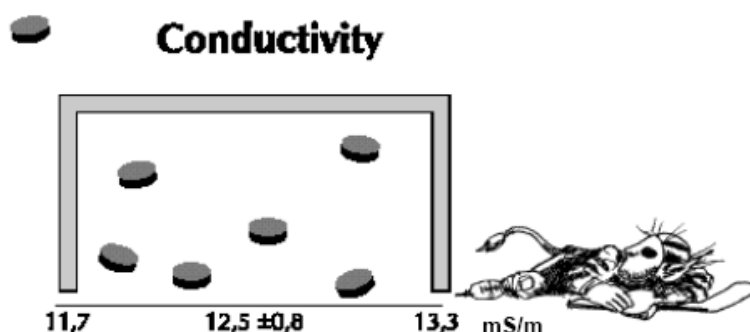
Μεταβλητή	Ονομαστική τιμή	Απόκλιση Εργ Α %	$s_R$ (abs)	$s_R$ %	Αριθμός εργαστηρίων	Εξαιρούνται
pH	7,64	-0,037	0,101		90	5
Αγωγιμότητα,	12,5	-2,8	0,40	3,2	86	6
Αλκαλικότητα, mmol/L	0,673	2,3	0,026	3,9	60	3
Θολερότητα, FNU	1,4	-9,1	0,1	14,2	44	3
NH <sub>4</sub> -N, μg/L	146	2,2	12,0	8,8	34	5
NO <sub>3</sub> -N, μg/L	432	-1,6	16,3	3,7	39	6

Στον πίνακα 2 διαπιστώνουμε ότι για την αγωγιμότητα, παραδείγματος χάριν, η μέση τιμή για τα αποτελέσματα από τις 10 διεργαστηριακές συγκρίσεις είναι 12,5 mS/m. Η σχετική τυπική απόκλιση της αναπαραγωγιμότητας είναι 0,4 (3,2 %), που είναι μια μέση τυπική απόκλιση μεταξύ των εργαστηρίων στις διαφορετικές διεργαστηριακές συγκρίσεις και αυτή η τιμή μπορεί να ληφθεί ως εκτίμηση της συνδυασμένης αβεβαιότητας δηλ.

$$u_c (\text{conductivity}) = s_R = 0,4 \text{ mS/m}, \text{ κι έτσι } U = 2 \times 0,4 = 0,8 \text{ mS/m}$$

Εάν πάρουμε τα αποτελέσματα αμμωνίου, έχουμε μια μέση αποδεκτή τιμή 146 μg/L, και διαπιστώνουμε ότι η αναπαραγωγιμότητα,  $s_R$  είναι 8,8 %. Κατά συνέπεια  $u = 2 \times 8,8 = 17,6 = 18\%$  σε αυτό το επίπεδο συγκέντρωσης.

Σχόλιο: Στην παράγραφο 3 η διευρυμένη αβεβαιότητα για το αμμώνιο είναι 6% χρησιμοποιώντας μια αυτοματοποιημένη μέθοδο σε ένα ιδιαίτερα κατάλληλο εργαστήριο.



## 7 Παραδείγματα

Σε αυτό το κεφάλαιο, δίνονται πρακτικά παραδείγματα υπολογισμού της αβεβαιότητας χρησιμοποιώντας την προσέγγιση που δίνεται από αυτό το εγχειρίδιο.

### 7.1 Αμμώνιο σε νερό

Το αμμώνιο στο νερό έχει περιγραφεί ήδη στην παράγραφο 3.2 και την παράγραφο 6.2. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 3.

**Πίνακας 3.** Μέτρηση αβεβαιότητας αμμωνίου σε νερά- σύγκριση διαφορετικών υπολογισμών.

Υπολογισμός αβεβαιότητας βασισμένος σε	Σχετική διευρυμένη αβεβαιότητα, U	Σχόλιο
Δείγμα ελέγχου + δοκιμή ικανότητας	± 6 %	Αβεβαιότητα για ένα καλό εργαστήριο – επίπεδο συγκέντρωσης 200 µg/L
Διεργαστηριακές συγκρίσεις	± 18 %	Γενική αβεβαιότητα μεταξύ εργαστηρίων- επίπεδο συγκέντρωσης 150 µg/L

### 7.2 BOD σε απόβλητα

Το BOD, είναι μια τυποποιημένη παράμετρος για τον έλεγχο αποβλήτων σε νερό. Αυτό το παράδειγμα επιδεικνύει πώς τα στοιχεία από το συνηθισμένο εσωτερικό ποιοτικό έλεγχο μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί με τα αποτελέσματα CRM ή τα στοιχεία από τις διεργαστηριακές ασκήσεις σύγκρισης για να υπολογίσουν τη δυνατότητα αναπαραγωγής μέσα-εργαστηρίων και τα προκατειλημμένα συστατικά της αβεβαιότητας μέτρησης. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 4.

**Πίνακας 4.** Μέτρηση αβεβαιότητας του BOD σε νερά- σύγκριση διαφορετικών υπολογισμών.

Υπολογισμός αβεβαιότητας βασισμένος σε	Σχετική διευρυμένη αβεβαιότητα, U	Σχόλιο
Δείγμα ελέγχου + CRM	± 10 %	
Δείγμα ελέγχου + διεργαστηριακές συγκρίσεις	± 10 %	n = 3, μη αξιόπιστη εκτιμήτρια
Διεργαστηριακές συγκρίσεις	± 16 %	Αβεβαιότητα γενικά, μεταξύ εργαστηρίων

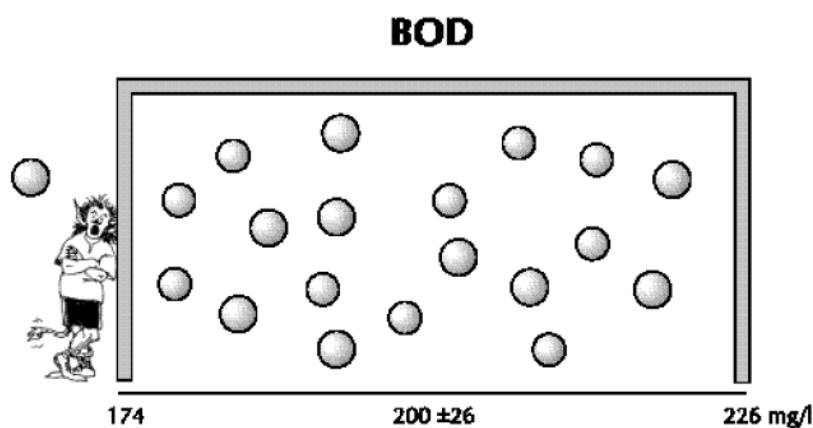
Στην περίπτωση που έχουμε υψηλές συγκεντρώσεις BOD, όταν χρησιμοποιούμε την αναλυτική μέθοδο της διάλυσης, η κυριότερη πηγή σφαλμάτων είναι η πραγματική μέτρηση και διασπορά του οξυγόνου στο διάλυμα. Αυτά τα σφάλματα θα συμπεριλαμβάνονται στις μετρήσεις.

Τα ακατέργαστα δεδομένα από τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας, που χρησιμοποιεί CRM, και το οποίο χρησιμοποιείται για τους υπολογισμούς, παρουσιάζεται στο παράρτημα 7.

Το εργαστήριο έχει συμμετάσχει μόνο σε τρεις διεργαστηριακές ασκήσεις σύγκρισης τα τελευταία 2 έτη (πίνακας 5). Θα απαιτούνταν τουλάχιστον έξι, κι έτσι εδώ υπολογίζουμε τα σφάλματα με δύο διαφορετικούς τρόπους – με CRM και με τις διεργαστηριακές συγκρίσεις.

**Πίνακας 5.** BOD – αποτελέσματα από διεργαστηριακές συγκρίσεις.

Άσκηση	Αποδεκτή τιμή	Αποτέλεσμα εργαστηρίου	Σφάλμα	$s_R$	Αριθμός εργαστηρίων
	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
$\bar{X}$			+0,9	7,87 <sup>2</sup>	22,3
$RMS_{bias}$			3,76	-	-



<sup>2</sup> Εάν το  $s_R$  ή ο αριθμός των συμμετεχόντων ποικίλει ουσιαστικά από άσκηση σε άσκηση, τότε είναι πιο σωστό να χρησιμοποιείται η συνδυασμένη τυπική απόκλιση  $s_{pooled}$ . Σε αυτή την περίπτωση, όπου η διακύμανση στο  $s_R$  είναι περιορισμένη, απλά υπολογίζουμε τη μέση  $s_R$  (η ανταποκρινόμενη  $s_{pooled}$  τυπική απόκλιση γίνεται 7,82, δηλ ασήμαντη διαφορά).

## Παράδειγμα Α: BOD με εσωτερικό έλεγχο ποιότητας + CRM

Βήμα	Αντίδραση	Παράδειγμα – BOD σε απόβλητα νερού
1.	Καθορισμός του μετρούμενου	BOD σε απόβλητα, που προσδιορίζεται με τη μέθοδο EN1899-1 (μέθοδος με αραίωση, διασπορά και ATU). Η απαίτηση της αβεβαιότητας είναι $\pm 20\%$ .
2.	Υπολογισμός του στοιχείου $u(R_w)$ Α) Δείγμα ελέγχου Β) Πιθανά στάδια που δεν καλύπτονται από το δείγμα αναφοράς	το οποίο είναι ένα CRM δίνει $s=2,6\%$ σε επίπεδο συγκέντρωσης $206 \text{ mg/L O}_2$ . Η τυπική απόκλιση $s=2,6\%$ ισχύει επίσης και στην περίπτωση της κατασκευής των διαγραμμάτων ελέγχου. B: Η ανάλυση του δείγματος ελέγχου περιλαμβάνει όλα τα στάδια ανάλυσης μετά τη δειγματοληψία.
3.	Υπολογισμός του σφάλματος (bias) του εργαστηρίου και της μεθόδου	Το CRM είναι πιστοποιημένο με τιμή $206 \pm 5 \text{ mg/L O}_2$ . Η μέση τιμή που προκύπτει από το διάγραμμα ελέγχου είναι $214,8$ . Έτσι, θα υπάρχει σφάλμα $8,8 \text{ mg/L} = 4,3\%$ .  Η $s_{\text{bias}}$ είναι $2,6\%$ ( $n=19$ ) Η $u(\text{Cref})$ είναι $5 \text{ mg/L} / 1,96 = 1,2\%$
4.	Μετατροπή των συστατικών σε τυπική αβεβαιότητα $u(x)$	$u(R_w) = 2,6\%$  $u(\text{bias}) = \sqrt{\text{bias}^2 + \frac{s_{\text{bias}}^2}{\sqrt{n}} + u(\text{Cref})^2}$ $= \sqrt{4,3^2 + \left(\frac{2,6}{\sqrt{19}}\right)^2 + 1,2^2} = 4,5\%$
5.	Υπολογισμός της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας, $u_c$	$u_c = \sqrt{2,6^2 + 4,5^2} = 5,2\%$
6.	Υπολογισμός της διευρυμένης αβεβαιότητας $U = 2 \times u_c$	$U = 2 \times 5,2 = 10,4 \approx 10\%$

**Παράδειγμα Β: BOD με εσωτερικό έλεγχο ποιότητας + αποτελέσματα διεργαστηριακών συγκρίσεων.**

<b>Βήμα</b>	<b>Αντίδραση</b>	<b>Παράδειγμα – BOD σε απόβλητα νερού</b>
1.	Καθορισμός του μετρούμενου	BOD σε απόβλητα, που προσδιορίζεται με τη μέθοδο EN1899-1. (μέθοδος με αραιώση, διασπορά και ATU). Η απαίτηση της αβεβαιότητας είναι $\pm 20\%$ .
2.	Υπολογισμός του στοιχείου $u(R_w)$ Α) Δείγμα ελέγχου Β) Πιθανά στάδια που δεν καλύπτονται από το δείγμα αναφοράς	A: Το δείγμα ελέγχου, το οποίο είναι ένα CRM δίνει $s=2,6\%$ σε επίπεδο συγκέντρωσης $206 \text{ mg/L O}_2$ . Η τυπική απόκλιση $s=2,6\%$ ισχύει επίσης και στην περίπτωση της κατασκευής των διαγραμμάτων ελέγχου. B: Η ανάλυση του δείγματος ελέγχου περιλαμβάνει όλα τα στάδια ανάλυσης μετά τη δειγματοληψία.
3.	Υπολογισμός του σφάλματος (bias) του εργαστηρίου και της μεθόδου (δεδομένα από πίνακα 5)	$RMS_{bias}=3,76$ $u(Cref)=\frac{sR}{\sqrt{n}} = \frac{7,8}{\sqrt{223}} = 1,67$
4.	Μετατροπή των συστατικών σε τυπική αβεβαιότητα $u(x)$	$u(R_w)=2,6\%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$ $= \sqrt{3,76^2 + 1,67^2} = 4,11\%$
5.	Υπολογισμός της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας, $u_c$	$u_c = \sqrt{2,6^2 + 4,11^2} = 4,86\%$
6.	Υπολογισμός της διευρυμένης αβεβαιότητας $U=2 \times u_c$	$U=2 \times 4,86=9,7 \approx 10\%$

### 7.3 PCB σε ιζήματα

Σε αυτό το παράδειγμα, η  $u(R_w)$  υπολογίζεται ζευγαρωμένος από ένα δείγμα ελέγχου ποιότητας και το  $u(bias)$  υπολογίζεται από δύο διαφορετικές πηγές: στο πρώτο παράδειγμα με χρήση ενός CRM και στο δεύτερο παράδειγμα με συμμετοχή σε διεργαστηριακές συγκρίσεις. Στον πίνακα που ακολουθεί γίνεται σύγκριση των δύο τρόπων υπολογισμού του  $u(bias)$ .

Γι' αυτή την ανάλυση, η προετοιμασία του δείγματος αποτελεί την κύρια πηγή σφάλματος (τυχαία και συστηματικά σφάλματα) και έτσι κρίνεται αναγκαίο το στάδιο αυτό να συμπεριλαμβάνεται στους υπολογισμούς. Ο αριθμός των διεργαστηριακών συγκρίσεων είναι πολύ μικρός για να έχουμε μια καλή εκτίμηση.

#### Παράδειγμα C: PCB με εσωτερικό έλεγχο ποιότητας+ ένα CRM

Βήμα	Αντίδραση	Παράδειγμα – PCB σε ιζήματα
1.	Καθορισμός του μετρούμενου	Αθροισμα από 7 PCB: σε ιζήματα με εκχύλιση και GC-MS(SIM). Απαίτηση για αβεβαιότητα $\pm 20\%$
2.	Υπολογισμός $u(R_w)$  A) Δείγμα ελέγχου  B) Πιθανά στάδια που δεν καλύπτονται από το δείγμα ελέγχου	A: Το δείγμα ελέγχου, που είναι ένα CRM δίνει $s_{Rw}=8\%$ σε επίπεδο συγκέντρωσης $150\mu\text{g}/\text{kg}$ ξηρής ύλης. Επίσης η $s_{Rw}$ είναι $8\%$ όταν χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των κρίσιμων ορίων στα διαγράμματα ελέγχου. B: Η ανάλυση του δείγματος ελέγχου περιλαμβάνει όλα τα στάδια εκτός από αυτό της ξήρανσης του δείγματος για να προσδιοριστεί το βάρος. Η συνεισφορά αυτού του σταδίου στην αβεβαιότητα θεωρείται μικρή και δεν λαμβάνεται υπ' όψη.
3.	Υπολογισμός του σφάλματος (bias) του εργαστηρίου και της μεθόδου	Το CRM είναι πιστοποιημένο με τιμή $152\pm 14 \mu\text{g}/\text{kg}$ . Η μέση τιμή που προκύπτει από το διάγραμμα ελέγχου είναι $144$ . Έτσι, θα υπάρχει σφάλμα $5,3\%$ . $s_{bias}$ είναι $8\%$ ( $n=22$ ) $u(Cref)$ $14\mu\text{g}/\text{kg}/1,96$ , το οποίο αντιστοιχεί σε $4,7\%$ σχετική.
4.	Μετατροπή των συστατικών σε τυπική αβεβαιότητα $u(x)$	$u(R_w)=8\%$ $u(bias) = \sqrt{bias^2 + \frac{s_{bias}^2}{\sqrt{n}} + u(Cref)^2}$ $= \sqrt{5,3^2 + \left(\frac{8}{\sqrt{22}}\right)^2 + 4,7^2} = 7,29$
5.	Υπολογισμός της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας, $u_c$	$u_c = \sqrt{8^2 + 7,29^2} = 10,8\%$
6.	Υπολογισμός της διευρυμένης αβεβαιότητας $U=2 \times u_c$	$U=2 \times 10,8=21,6 \approx 22\%$

Παράδειγμα D: PCB με εσωτερικό έλεγχο ποιότητας+ διεργαστηριακές συγκρίσεις

Βήμα	Αντίδραση	Παράδειγμα – PCB σε ιζήματα
1.	Καθορισμός του μετρούμενου	Άθροισμα από 7 PCB: σε ιζήματα με εκχύλιση και GC-MS(SIM). Απαιτήση για αβεβαιότητα $\pm 20\%$
2.	Υπολογισμός $u(R_w)$  Α) Δείγμα ελέγχου  Β) Πιθανά στάδια που δεν καλύπτονται από το δείγμα ελέγχου	Α: Το δείγμα ελέγχου, που είναι ένα ενδοεργαστηριακό υλικό δίνει $s_{Rw}=8\%$ σε επίπεδο συγκέντρωσης 150μg/kg ξηρής ύλης. Επίσης η $s_{Rw}$ είναι 8% όταν χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των κρίσιμων ορίων στα διαγράμματα ελέγχου. Β: Η ανάλυση του δείγματος ελέγχου περιλαμβάνει όλα τα στάδια εκτός από αυτό της ξήρανσης του δείγματος για να προσδιοριστεί το βάρος. Η συνεισφορά αυτού του σταδίου στην αβεβαιότητα θεωρείται μικρή και δεν λαμβάνεται υπ' όψη.
3.	Υπολογισμός του σφάλματος (bias) του εργαστηρίου και της μεθόδου	Συμμετοχή σε 3 διεργαστηριακές συγκρίσεις με επίπεδα συγκέντρωσης ίδια με αυτά του εσωτερικού ελέγχου ποιότητας. Το σφάλμα στις τρεις ασκήσεις είναι -2%, -12% και -5%. $RMS_{bias}=7,6$ Η $s_R$ για τις τρεις ασκήσεις είναι 12%, 10% και 11%, με μέση τιμή $s_R=11\%$ (n=14) $u(Cref)=\frac{11}{\sqrt{14}} = 2,9\%$
4.	Μετατροπή των συστατικών σε τυπική αβεβαιότητα $u(x)$	$u(R_w)=8\%$ $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2}$ $= \sqrt{7,6^2 + 2,9^2} = 8,1\%$
5.	Υπολογισμός της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας, $u_c$	$u_c = \sqrt{8^2 + 8,1^2} = 11,4\%$
6.	Υπολογισμός της διευρυμένης αβεβαιότητας $U=2 \times u_c$	$U=2 \times 11,4=22,8 \approx 23\%$



## Συνοπτικός πίνακας για τους υπολογισμούς της αβεβαιότητας σε PCB

### PCB σε ιζήματα με εκχύλιση και GC-MS (SIM)

Η αβεβαιότητα  $U$  (95 % στάθμη εμπιστοσύνης) εκτιμάται στο  $\pm 20$  % (σχετική) για 7 PCB:s σε ιζήματα με επίπεδο συγκέντρωσης 150  $\mu\text{g}/\text{kg}$  ξηρού βάρους. Ο πελάτης απαιτεί  $\pm 20$  %. Οι υπολογισμοί βασίζονται σε δεδομένα εσωτερικού ελέγχου ποιότητας χρησιμοποιώντας ένα σταθερό δείγμα, ένα CRM και τη συμμετοχή σε περιορισμένο αριθμό διεργαστηριακών συγκρίσεων.

		Τιμή	$u(x)$	Σχόλια
<b>Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα, <math>R_w</math></b>				
Δείγμα ελέγχου $\bar{x} = 160 \mu\text{g}/\text{kg}$ ξηρό βάρος	$u(R_w)$	12,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ξηρό βάρος	8 %	
Άλλα συστατικά		πολύ μικρή για να θεωρηθεί σημαντική		
<b>Σφάλμα μεθόδου και εργαστηρίου</b>				
Υλικό αναφοράς		Σφάλμα: 5,3 % $s_{bias} = 8$ ; $n = 22$ $u(Cref) = 4,7$ %	$u(bias) = 7,29$	$u(bias) = \sqrt{bias^2 + \frac{s_{bias}^2}{\sqrt{n}}} + u(Cref)$
Διεργαστηριακή σύγκριση $n = 3$		$RMS_{bias} = 7,6$ $u(Cref) = 2,9$ %	$u(bias) = 8,1$	$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)}$

Η συνδυασμένη αβεβαιότητα,  $u_c$ , υπολογίζεται από τον εσωτερικό έλεγχο ποιότητας και το μέγιστο σφάλμα- διεργαστηριακών συγκρίσεων.

Μετρούμενο	Συνδυασμένη αβεβαιότητα $u_c$	Διευρυμένη αβεβαιότητα $U$
PCB	$u_c = \sqrt{8^2 + 8,1^2} = 11,4\%$	$U = 2 \times u_c = 2 \times 11,4 = 22,8 \approx 23\%$

**Συμπέρασμα:** Σε αυτή την περίπτωση ο υπολογισμός της  $u(bias)$  δίνει ίδια αποτελέσματα ανεξάρτητα του αν χρησιμοποιούνται τα αποτελέσματα που δίνει ένα CRM ή τα αποτελέσματα διεργαστηριακών συγκρίσεων. Μερικές φορές οι διεργαστηριακές συγκρίσεις δίνουν τιμές αρκετά υψηλότερες, κι έτσι ίσως είναι καλύτερο να χρησιμοποιούνται τα αποτελέσματα του CRM.

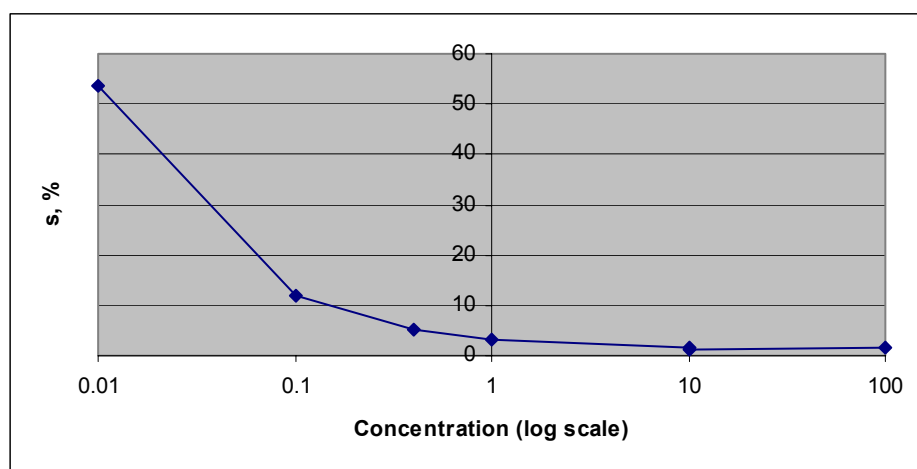
### 7.4 Εύρη συγκεντρώσεων

Η αβεβαιότητα συνήθως μεταβάλλεται με τη μεταβολή της συγκέντρωσης, τόσο σε απόλυτους όσο και σε σχετικούς όρους. Εάν το εύρος της συγκέντρωσης των αναφερόμενων δεδομένων είναι μεγάλο, τότε θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη στους υπολογισμούς. Για το μόλυβδο (Pb) σε νερά, πραγματοποιήθηκαν πειράματα ανάκτησης, αρκετά σε αριθμό, ώστε να διερευνηθεί η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα σε όλο το μετρούμενο εύρος (με το

μεγαλύτερο συστατικό της αβεβαιότητας να συνεισφέρει στις χαμηλές συγκεντρώσεις).  
Λήφθηκαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

**Πίνακας 6.** Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα και ανάκτηση Pb που έχει προσδιοριστεί με ICP-MS σε διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης.

Προσθήκη, μg/L	Pb, % ανάκτηση	s, %
0,01	109,7	53,8
0,1	125,2	12,1
0,4	91,8	5
1	98,4	3,0
10	98	1,7
10	100,5	1,3
100	105,5	1,4



**Σχήμα 4.** Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα για τον Pb στο όλο το εύρος συγκέντρωσης.

Είναι φανερό από τα αποτελέσματα ότι η αβεβαιότητα που εδώ συμβολίζεται ως s, είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση. Δύο προσεγγίσεις προτείνονται για τη χρησιμοποίηση αυτών των δεδομένων:

(1) Να χωριστεί το μετρούμενο εύρος σε δύο διακριτές περιοχές και να χρησιμοποιηθεί η σχετική αβεβαιότητα ή η τυπική αβεβαιότητα- βλέπε πίνακα 7.

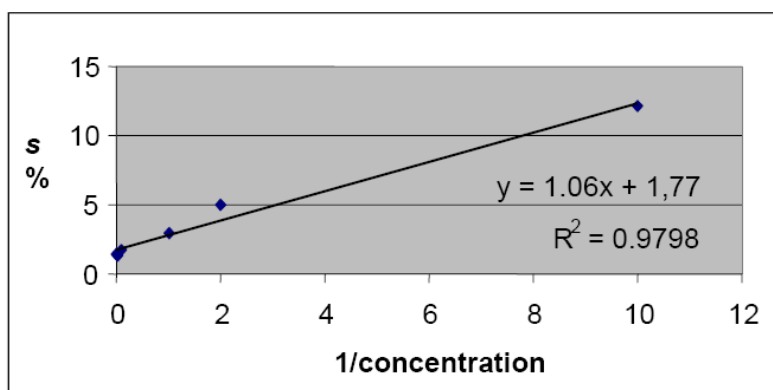
**Πίνακας 7.** Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα για τον Pb, διαχωρισμένος σε τρεις διακριτές περιοχές εύρους συγκεντρώσεων.

Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα Pb		
Εύρος (μg/L)	s(σχετ)	s(σχετ) ή (απολ)
0,01-0,09	50 %	0,01 (μg/L)
0,1 - 10	10 %	10 %
> 10	2 %	2 %

Στη δεύτερη στήλη η  $s$  είναι η σχετική αβεβαιότητα και δίνεται σε %. Στην τρίτη στήλη το  $s$  είναι επίσης η σχετική αβεβαιότητα αλλά δίνεται η απόλυτη τιμή της στο μικρότερο εύρος, κοντά στο όριο ανίχνευσης.

(2) Να χρησιμοποιηθεί μία εξίσωση η οποία να περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλεται η αβεβαιότητα συναρτήσει της συγκέντρωσης.

Κάνοντας λοιπόν ένα διάγραμμα  $s\%$  συναρτήσει της συγκέντρωσης, παρατηρείται μία γραμμική σχέση μεταξύ των δύο μεγεθών και μία σχετικά απλή εξίσωση.



**Σχήμα 5.** Η σχέση μεταξύ ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας και της συγκέντρωσης για τον Pb σε εύρος συγκεντρώσεων 0,1-100  $\mu\text{g/L}$ .

Η εξίσωση που φαίνεται και στο σχήμα, δηλώνει ότι η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα ισούται με 1,06 πολλαπλασιασμένη με το 1,77. Για παράδειγμα, για συγκέντρωση 2  $\mu\text{g/L}$  η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα γίνεται  $1,06 \times 1/2 + 1,77=2,3\%$ . Όταν δηλώνουμε την αβεβαιότητα στον πελάτη, το εργαστήριο μπορεί να επιλέξει μεταξύ της αναφοράς του τύπου ή του υπολογισμού της αβεβαιότητας για κάθε τιμή, με χρησιμοποίηση του τύπου. Για περαιτέρω ανάγνωση, δείτε παραδείγματος χάριν/2/.

## 8 Δηλώνοντας την αβεβαιότητα

Αυτό είναι ένα παράδειγμα για το πώς θα ήταν μία αναφορά των στοιχείων της αβεβαιότητας τα οποία δηλώνονται και παρουσιάζονται μαζί με τα υπόλοιπα δεδομένα των μετρήσεων. Στην αναφορά αυτή το λογότυπο της επιχείρησης και του φορέα διαπίστευσης παραλείπονται, κι έτσι δεν περιέχονται όλα τα στοιχεία που απαιτούνται για να θεωρηθεί ότι αυτή η αναφορά αντικατοπτρίζει απόλυτα αυτές που συντάσσονται από ένα διαπιστευμένο εργαστήριο. Συστήνεται να χρησιμοποιούνται είτε οι σχετικές είτε οι απόλυτες τιμές προς όφελος του πελάτη.

### Αναλυτική έκθεση

Αναγνώριση δείγματος: P1 – P4

Παραλαβή δειγμάτων: 14 Δεκεμβρίου 2002

Περίοδος ανάλυσης: 14 –16 Δεκεμβρίου 2002

#### Αποτελέσματα

##### NH<sub>4</sub>-N (μg/L):

<u>Δείγμα</u>	<u>Αποτέλεσμα</u>	<u>U</u>	<u>Μέθοδος</u>
P1	103	±6%	23B
P2	122	±6%	23B
P3	12	±10%	23B
P4	14	±10%	23B

##### TOC (mg/L)

<u>Δείγμα</u>	<u>Αποτέλεσμα</u>	<u>U</u>	<u>Μέθοδος</u>
P1	40	±4.0	12-3
P2	35	±3.5	12-3
P3	10	±1.0	12-3
P4	9	±0.9	12-3

Υπογραφή: κ. Αναλυτής

Το εργαστήριο οφείλει να ετοιμάσει μία σημείωση εξηγώντας τον τρόπο με τον οποίο υπολογίστηκε η αβεβαιότητα από τις διάφορες παραμέτρους. Κανονικά, μια τέτοια επεξηγηματική αναφορά πρέπει να κοινοποιείται στους πελάτες και σε εκείνους που επίσης ζητούν τις πληροφορίες. Ένα παράδειγμα δίνεται κατωτέρω:

**Σημείωση για την αβεβαιότητα της μέτρησης από το εργαστήριο του Δρ. Αναλυτή**

**Αβεβαιότητα μέτρησης:**

$U$  = διευρυμένη αβεβαιότητα μέτρησης, εκτιμώμενη από αποτελέσματα δείγματος ελέγχου, διεργαστηριακή σύγκριση και ανάλυση από CRMs, χρησιμοποιώντας συντελεστή κάλυψης 2 ώστε να ληφθεί επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

**NH<sub>4</sub>-N:** Η  $U$  εκτιμάται σε 6% για συγκεντρώσεις από 100 μg/L και 10% για συγκεντρώσεις κάτω από 100 μg/L.

**TOC:** Η  $U$  εκτιμάται σε 10% σε όλο το εύρος συγκεντρώσεων.

**Παραπομπές:**

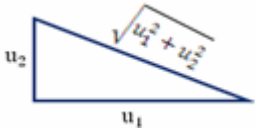
- Οδηγός για την εκτίμηση της αβεβαιότητας της μέτρησης (GUM)
- Ποσοτικοποιώντας την αβεβαιότητα στην αναλυτική μέτρηση. Οδηγός EURACHEM/CITAC
- Εγχειρίδιο για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας της μέτρησης σε περιβαλλοντικά εργαστήρια

## 9 Βιβλιογραφία

1. Guide To The Expression Of Uncertainty In Measurement (GUM). BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML. International Organization of Standardization, Geneva Switzerland, 1<sup>st</sup> Edition 1993, Corrected and reprinted 1995.
2. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM/CITAC Guide, 2<sup>nd</sup> Edition, 2000
3. Measurement Uncertainty in Testing, Eurolab Technical Report No. 1/2002
4. Interlaboratory comparison test data, personal communication, H. Hovind, NIVA, Norway.
5. International Vocabulary of Basic and General Terms in 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/DTS 21748:2003, Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation
9. EN ISO/IEC 17025:2000, 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/xx: Proposed “EA guideline on The Expression of uncertainty in quantitative testing”. Project to be finalised in 2003. ([www.europeanaccreditation.org/](http://www.europeanaccreditation.org/))
13. ISO8258, First edition, 1991-12-15, Shewhart Control Charts
14. V. J. Barwick, Ellison L.R., Analyst, 1999, 124, 981-990
15. E. Hund, D.L. Massart and J. Smeyers-Verbeke, Operational definitions of uncertainty. TrAC, 20 (8), 2001

## 10 Παραρτήματα

### Παράρτημα 1: Κενό διάγραμμα ροής για υπολογισμούς

<i>Βήμα</i>	<i>Αντίδραση</i>	<i>Μετρούμενο:</i>
1.	Καθορισμός του μετρούμενου	(Μετρούμενο) σε (μήτρα) με (μέθοδο). Ο πελάτης απαιτεί διευρυμένη αβεβαιότητα $\pm \dots \%$
2.	Υπολογισμός του στοιχείου $u(R_w)$ Α) Δείγμα ελέγχου Β) Πιθανά στάδια που δεν καλύπτονται από το δείγμα αναφοράς	A:  B:
3.	Υπολογισμός του σφάλματος (bias)	
4.	Μετατροπή των συστατικών σε τυπική αβεβαιότητα $u(x)$	
5.	Υπολογισμός της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας, $u_c$ 	
6.	Υπολογισμός της διευρυμένης αβεβαιότητας $U=2 \times u_c$	

## Παράρτημα 2: Κενός πίνακας σύνοψης

(μετρούμενο) σε (μήτρα) με (μέθοδο)

Η αβεβαιότητα  $U$  (95 % στάθμη εμπιστοσύνης) εκτιμάται ως  $\pm$  \_ % (σχετική) για (μετρούμενο) σε (μήτρα) σε επίπεδο συγκέντρωσης .... (μονάδες). Ο πελάτης απαιτεί αβεβαιότητα  $\pm$ ....%. Οι υπολογισμοί βασίζονται σε (δείγματα ελέγχου/ όρια ελέγχου/CRM/ διεργαστηριακές συγκρίσεις /άλλο).

		Τιμή	Σχετική $u(x)$	Σχόλια
<b>Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα, <math>R_w</math></b>				
Δείγμα ελέγχου $\bar{x}$ = (συγκ) (μονάδες)	$s_{Rw}$			
Άλλα συστατικά				
<b>Σφάλμα μεθόδου και εργαστηρίου- bias</b>				
Υλικό αναφοράς	bias			
Διεργαστηριακή σύγκριση	bias			
Πείραμα ανάκτησης	bias			
<b>Αναπαραγωγικότητα μεταξύ εργαστηρίων</b>				
Διεργαστηριακή σύγκριση	$s_R$			
Πρότυπη μέθοδος	$s_R$			

Η συνδυασμένη αβεβαιότητα,  $u_c$ , υπολογίζεται από .... και το σφάλμα από ....

Μετρούμενο	Συνδυασμένη αβεβαιότητα, $u_c$	Διευρυμένη αβεβαιότητα $U$
		$2 \times u_c =$



### Παράρτημα 3: Μοντέλο υπολογισμού σφάλματος που χρησιμοποιείται σε αυτό το εγχειρίδιο

Αυτό το μοντέλο είναι μία απλοποίηση του μοντέλου που παρουσιάζεται στο ISO guide /8/:

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

y	αποτέλεσμα μέτρησης του δείγματος
m	αναμενόμενη τιμή του y
$\delta$	σφάλμα μεθόδου
B	σφάλμα εργαστηρίου- η αβεβαιότητα αυτών συνδυάζεται στο u(bias)
e	τυχαίο σφάλμα

### Εκτίμηση αβεβαιότητα της ενότητας 3 ως 5

$$u(y)^2 = s_{Rw}^2 + u(bias)^2$$

$s_{Rw}^2$	Η εκτιμώμενη διακύμανση του e υπό συνθήκες ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας – ενδιάμεση πιστότητα. Στον οδηγό ISO η επαναληψιμότητα, $s_r$ , χρησιμοποιείται ως εκτιμήτρια του e
$u(bias)^2$	Η εκτιμώμενη διακύμανση του σφάλματος της μεθόδου και του σφάλματος του εργαστηρίου.

### Εκτίμηση αβεβαιότητας στην ενότητα 6

Η συνδυασμένη αβεβαιότητα  $u(y)$  ή  $u_c$  μπορεί επίσης να υπολογιστεί από τα στοιχεία αναπαραγωγιμότητας.

$$u(y)^2 = s_L^2 + s_r^2 = s_R^2 \quad \text{εξίσωση A6, ref/8/}$$

όπου  $s_R$  είναι η εκτιμώμενη διασπορά υπό συνθήκες αναπαραγωγιμότητας και όπου  $s_L$  is είναι είτε η εκτιμώμενη διασπορά του B αν χρησιμοποιείται η ίδια μέθοδος από όλα τα εργαστήρια ή η εκτιμώμενη διασπορά από πολλές διαφορετικές μεθόδους που έχουν χρησιμοποιηθεί στις διεργαστηριακές ασκήσεις και τέλος όπου  $s_r$  η εκτιμώμενη διασπορά του e.

### Σχόλιο

Για τα δείγματα που είναι ανομοιογενή και έχουν μεγάλες παραλλαγές στη μήτρα, ο υπολογισμός της αβεβαιότητας της μεθόδου μπορεί να δώσει πάρα πολύ χαμηλές τιμές. Εντούτοις συστήνουμε τη χρήση του ορίου επαναληψιμότητας για τις διπλές αναλύσεις  $r=2,8 \times s_r$ , ώστε να τεθεί υπό έλεγχο η ανομοιογένεια του δείγματος.

## Παράρτημα 4: Αβεβαιότητα του σφάλματος για το NH<sub>4</sub>-N της ενότητας 3.2

Αποτελέσματα ενός εργαστηρίου από διεργαστηριακές συγκρίσεις σε δείγματα νερού που περιέχουν NH<sub>4</sub>-N.

Άσκηση	Αποδεκτή τιμή $x_{ref}$	Αποτέλεσμα εργαστηρίου $x_i$	Σφάλμα	$s_R$	Αριθμός εργαστηρίων
	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
$\bar{x}$			+ 2,18	8,8	34
$RMS$			2,25	-	-

$$RMS \text{ of the bias} = \sqrt{\frac{\sum bias_i^2}{n}} = \sqrt{\frac{2,4^2 + 2,7^2 + \dots + 2,9^2}{n}} = 2,25\%$$

$$u(Cref) = \frac{s_R}{\sqrt{n}} = \frac{8,8}{\sqrt{34}} = 1,5\%$$

Η εφαρμογή ενός t-test δείχνει ότι το σφάλμα (+2,18 %) δεν είναι σημαντικό ( $t = 0,6$ ). Παρόλα αυτά, για να μην περιπλεχτούν οι υπολογισμοί όταν το σφάλμα είναι μικρό, το t-test συχνά δεν εφαρμόζεται.

Χρησιμοποιείται η μέση τιμή της  $s_R$ . Αν οι διαφορές στον αριθμό των εργαστηρίων και η  $s_R$  είναι πολύ μεγάλες τότε πρέπει να χρησιμοποιούνται οι συνδυασμένες τυπικές αποκλίσεις. Στην προκειμένη περίπτωση η συνδυασμένη τυπική απόκλιση  $s_R$  είναι 8,9% η οποία είναι ίδια με την αντίστοιχη μέση τιμή (8,8%).

## Παράρτημα 5: Ακατέργαστα δεδομένα για $\text{NH}_4^+\text{-N}$ της παραγράφου 4.3

Ο υπολογισμός της τυπικής απόκλισης από το εύρος εξηγείται στο παράρτημα 8.

Συγκέντρωση < 15μg/L

Sample	X1	X2	$\bar{X} = \frac{x_{i1} + x_{i2}}{2}$	$d = x_{i1} - x_{i2}$	$100 \cdot \frac{ d }{\bar{X}} = r\%$	
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	3.350	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	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	7.43	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	2.910	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	
<b>Mean:</b>		<b>6.499</b>			<b>6.4363</b>	= mean range (%)
<b>s(r) % = range(mean)/1.128 =</b>					<b>5.71</b>	<b>%</b>

Συγκέντρωση > 15μg/L

Sample	X1	X2	$\bar{X} = \frac{x_{i1} + x_{i2}}{2}$	$d = x_{i1} - x_{i2}$	$100 \cdot \frac{ d }{\bar{X}} = r\%$
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	4451.500	77.000	1.730
5	135.7	124.7	130.200	11.000	8.449
6	62.56	62.25	62.405	0.310	0.497
7	158.9	159.2	159.050	-0.300	0.189
8	16540	16080	16310.000	460.000	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	768.350	-55.700	7.249
12	130.3	126.9	128.600	3.400	2.644
13	29.35	29.19	29.270	0.160	0.547
14	1372	1388	1380.000	-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	83.360	-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	35.3	35.930	1.260	3.507
26	51.89	52.2	52.045	-0.310	0.596
27	197.5	206.5	202.000	-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	31.9	32.36	32.130	-0.460	1.432
		<b>Mean:</b>	<b>816.331</b>		<b>4.0843</b>

= mean range (%)

$s(r) \% = \text{range}(\text{mean})/1.128 = 3.62 \%$

## Παράρτημα 6: Ακατέργαστα στοιχεία για το οξυγόνο της παραγράφου 4.4

Στοιχεία που σχεδιάζονται στο σχήμα 3. "Το εύρος" είναι ίσο με την απόλυτη τιμή της διαφοράς μεταξύ του αποτελέσματος 1 και του αποτελέσματος 2.

Res. 1 m g /L	Res. 2 m g /L	Range m g /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
9.23	9.29	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
m e a n r a n g e :		0.026
m e a n r a n g e / 1.128 :		0.024

## Παράρτημα 7: Ακατέργαστα δεδομένα για το BOD της παραγράφου 7.2

Αποτελέσματα κατανάλωσης O<sub>2</sub> σε mg/L. Η πιστοποιημένη τιμή του CRM είναι 206 ± 5 mg/L. Όπως η μέση τιμή δύο αποτελεσμάτων αναφέρεται πάντα για τα συνηθισμένα δείγματα, η τυπική απόκλιση s υπολογίζεται εξίσου από τη μέση τιμή κάθε ζεύγους δείγματος στο στάδιο του εσωτερικού ελέγχου ποιότητας.

Date	Res. 1	Res. 2	Average
12-09-00	218.90	214.77	216.84
01-03-01	206.46	220.83	213.65
13-03-01	221.18	210.18	215.68
02-04-01	215.00	206.50	210.75
14-08-01	194.96	218.03	206.50
05-09-01	218.65	216.55	217.60
19-09-01	223.86	212.19	218.03
16-10-01	215.58	213.01	214.30
07-11-01	196.26	214.93	205.60
28-11-01	210.89	206.89	208.89
11-12-01	228.40	222.73	225.57
13-12-01	206.73	229.03	217.88
15-01-02	207.00	208.47	207.74
22-01-02	224.49	213.66	219.08
30-01-02	201.09	214.07	207.58
11-02-02	218.83	223.13	220.98
06-03-02	216.69	218.22	217.46
18-09-02	206.36	227.96	217.16
02-10-02	215.21	226.18	220.70
Average:			214.84
s:			5.58
s%:			2.60

### Παράρτημα 8: Εκτίμηση της τυπικής απόκλισης από το εύρος

Αριθμός δειγμάτων	Παράγοντας, $d_2$	
n=2	1,128	<p>Εκτίμηση της τυπικής απόκλισης από το εύρος (max-min),</p> <p>/1/ and /13, σελ 11/.</p> <p>Η τυπική απόκλιση μπορεί να εκτιμηθεί από τον τύπο:</p> $s = \frac{R}{d_2}$ <p>όπου το <math>d_2</math> εξαρτάται από τον αριθμό των δειγμάτων(n)</p> <p>(Παράδειγμα, δείτε το παράρτημα 5 και 6)</p>
n=3	1,693	
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	
<b>Για</b>		
Τετραγωνικό όριο	3,464	
95 % στάθμη εμπιστοσύνης	3,92	

**Παράρτημα 1: Πίνακας για την αξιολόγηση της αβεβαιότητας**

**Μέτρηση της αβεβαιότητας**

από

**Έλεγχο Ποιότητας και Δεδομένα Επικύρωσης**

<b>Όνομα αναλυτικής διαδικασίας:</b>	
Αναλύτης:	
Εύρος μέτρησης	Αβεβαιότητα σε; <ul style="list-style-type: none"><li>• Συγκέντρωση (απόλυτη)</li><li>• Ποσοστό (σχετική)</li></ul>
Εύρος μέτρησης 1	
Εύρος μέτρησης 2	
Εύρος μέτρησης 3	
Σύντομη περιγραφή της αναλυτικής διαδικασίας	
Αντίστοιχη κύρια διαδικασία/μέθοδος	
Απαίτηση του πελάτη για την αβεβαιότητα;	



Ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα  $R_w$  - ( $w$ =εντός εργαστηρίου)

Δείγμα ελέγχου:	Χαμηλό	Μεσαίο	Υψηλό
Σύσταση του δείγματος ελέγχου			
Μέση τιμή			
Τυπική απόκλιση, $s$			
Αριθμός προσδιορισμών, $n$			
Αριθμός μηνών			
Ονομαστική τιμή			

Αρχική εκτίμηση του  $s_{Rw}$  από τα όρια προειδοποίησης του διαγράμματος ελέγχου

Προειδοποιητικά όρια $\pm$				
$s_{Rw}^{prel} = \frac{\text{όρια προειδοποίησης}}{2} =$	Συγκ. (απολ.)			
	% (σχετική)			

Λίστα η οποία περιλαμβάνει διαφορές στη διαδικασία/μέθοδο ή μιας ιδιότητας των δειγμάτων ελέγχου σε σύγκριση με τα πραγματικά δείγματα και αν αυτό είναι εφικτό μια ένδειξη του μεγέθους. Από το μέγεθος, είναι δυνατό να εξαχθεί μια εκτίμηση της τυπικής αβεβαιότητας.

	Διαφορά	Μέγεθος	u
1			
2			
3			
4			

Οι διαφορές μπορεί να περιλαμβάνουν π.χ. την ποσότητα του δείγματος ή της μήτρας, την αστάθεια, τη θερμοκρασία, την ανομοιογένεια και τις παρεμποδίσεις που επηρεάζουν το αναλυτικό αποτέλεσμα. Η ανομοιογένεια των δειγμάτων δοκιμασίας μπορεί να αποδειχθεί με ανάλυση διπλών δειγμάτων. Αν υπάρχουν σημαντικές διαφορές, η αυξημένη ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγικότητα μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

## Εκτίμηση μιας αυξημένης $s_{Rw}$

Δείγμα ελέγχου			
$s_{Rw} = \sqrt{(s_{Rw}^{prel})^2 + s_{differences}^2} =$			

## Σφάλμα – Σφάλμα μεθόδου και εργαστηρίου από CRM

Το σφάλμα αποτελεί μια συστηματική επίδραση ή μια διαφορά της μέσης τιμής από την ονομαστική τιμή.

Χρησιμοποιείστε μία σελίδα για κάθε μήτρα ή επίπεδο συγκέντρωσης, όπου αυτό είναι απαραίτητο.

(Υπάρχει η δυνατότητα να γίνουν οι πράξεις σε συγκέντρωση (απόλυτη) ή σχετική %. Για κάθε στήλη να συμπληρωθεί και η μονάδα μέτρησης).

### Εύρος συγκέντρωσης:

Ένα CRM. Η αβεβαιότητα στην ονομαστική τιμή είναι  $u(Cref) = U(Cref)/2$ .

CRM	Αποτελέσματα εργαστηρίου		Πιστοπ. τιμή	U(Cref)	u(Cref)	n	σφάλμα = $Erg - CRM$	Σχετικό σφάλμα = $(Erg - CRM)/CRM \times 100$
	Μέση τιμή	$s_{bias}$						

Εάν υπάρχει ένα μόνο CRM τότε υπάρχει μόνο μία τιμή σφάλματος αλλά αρκετές μετρήσεις κι έτσι χρησιμοποιείται η σχέση:

$$u(bias) = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{s_{CRM}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(Cref)^2}$$

Όπου n = ο αριθμός μετρήσεων του CRM και  $s_{bias}$  λαμβάνεται η τυπική απόκλιση από μετρήσεις του CRM.

Πολλά CRM – Η αβεβαιότητα στην ονομαστική τιμή είναι  $u(Cref) = U(Cref)/2$

CRM	Αποτελέσματα εργαστηρίου		Πιστοπ. τιμή	U(Cref)	u(Cref)	σφάλμα = $Erg - CRM$	Σχετικό σφάλμα = $(Erg - CRM)/CRM \times 100$
	Μέση τιμή	$s_{CRM}$					
$RMS_{bias}$							

$n_{CRM}$  = αριθμός των δειγμάτων CRM

Η τετραγωνική ρίζα μέσω των τετραγώνων (Root Mean Square) είναι

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n_{CRM}}}$$

Η μέση τιμή του  $u(Cref)$  =

$$\text{Εκτίμηση από πολλά CRM} - u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2} =$$

## Σφάλμα – Σφάλμα μεθόδου και εργαστηρίου από PT

Το σφάλμα (bias) αποτελεί το συστηματικό σφάλμα ή τη διαφορά της μέσης τιμής μετρήσεων από την ονομαστική ή αποδεκτή τιμή αναφοράς.

Χρησιμοποιείστε μία σελίδα για κάθε μήτρα ή επίπεδο συγκέντρωσης, όπου αυτό είναι απαραίτητο.

(Υπάρχει η δυνατότητα να γίνουν οι πράξεις σε συγκέντρωση (απόλυτη) ή σχετική %. Για κάθε στήλη να συμπληρωθεί και η μονάδα μέτρησης).

**Εύρος συγκέντρωσης:**

### Δοκιμασία ικανότητας (PT)

Δεδομένα από τις τελευταίες 10 PT – κατ' ελάχιστο έξι! Παράρτημα 4 στο εγχειρίδιο της Nordtest.

Έτος	Δείγμα	Τιμή εργαστ.	τιμή PT	σφάλμα = Lab -PT	Σχετικό σφάλμα = (Lab-PT)/PT ×100	$n_{Lab}$	$s_R$
$RMS_{bias}$					Mean		

Αριθμός των PT,  $n_{PT} =$

Τετραγωνική ρίζα των μέσων τετραγώνων,  $RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n_{PT}}}$

Η αβεβαιότητα της ονομαστικής τιμής PT **μέσης**<sup>3</sup> τιμής  $u(Cref) = \frac{s_R}{\sqrt{n_{Lab}}} = \dots$

όπου  $n_{Lab}$  = μέση τιμή των συμμετεχόντων εργαστηρίων και  $s_R$  η μέση τυπική απόκλιση (ή συνδυασμένη) των διάφορων γύρων PT.

### Υπολογισμός του $u(bias)$

Βλέπε Κεφάλαιο 5 στο εγχειρίδιο της Nordtest

Από PT  $u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2} =$

<sup>3</sup> Εάν χρησιμοποιείται η διάμεσος των PT σε κάθε γύρο τότε  $u(Cref) = 1,23 \times \frac{s_R}{\sqrt{n_{Lab}}}$  σύμφωνα με

το ISO 13528

### Αξιολόγηση της διευρυμένης αβεβαιότητας

$$U = 2 \times u_c = 2 \times \sqrt{s_{Rw}^2 + (u(\text{bias}))^2}$$

όπου  $u_c$  = συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα δηλ, κοντά στην τιμή της τυπικής απόκλισης

#### Χαμηλό εύρος – Αβεβαιότητα μέτρησης:

Σφάλμα από	$s_{Rw}$	$u(\text{bias})$	$u_c$	$U = 2 \times u_c$
CRM				
PT				

#### Μεσαίο εύρος – Αβεβαιότητα μέτρησης:

Σφάλμα από	$s_{Rw}$	$u(\text{bias})$	$u_c$	$U = 2 \times u_c$
CRM				
PT				

#### Υψηλό εύρος – Αβεβαιότητα μέτρησης:

Σφάλμα από	$s_{Rw}$	$u(\text{bias})$	$u_c$	$U = 2 \times u_c$
CRM				
PT				

Λίστα όλων των κύριων συνεισφορών στη μέτρηση της αβεβαιότητας και επίσης μία ένδειξη του μεγέθους εκφρασμένο σε συγκέντρωση (π.χ. mg/L) ή σε % (σχετική).

	Πηγή	Μέγεθος
1		
2		
3		
4		
5		
6		