

# Meetonzekerheid van chemische analysemethoden

Leren van ervaring

Jo Klaessens – StatAlike BV

*StatAlike*

**LABANALYSE**  
Trends & Ontwikkelingen 2017

DINSDAG  
19 SEPTEMBER 2017  
DE KUIP ROTTERDAM



# Meetonzekerheid

Meetonzekerheid = niet-negatieve parameter die de spreiding van waarden karakteriseert die, op basis van de gebruikte informatie, aan de meetgrootte kunnen worden toegekend.



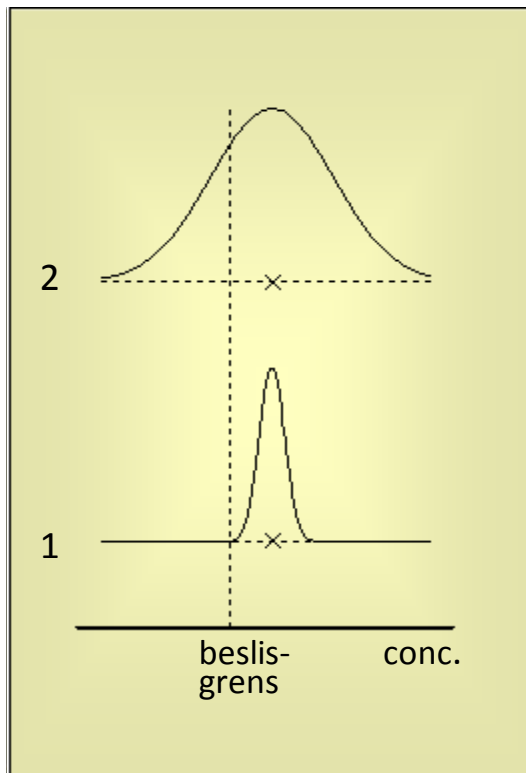
Indeling presentatie:

1. Inleiding meetonzekerheid
2. Ervaringen met NEN 7779
3. Nieuwe NEN 7779

DINSDAG  
19 SEPTEMBER 2017  
DE KUIP ROTTERDAM

LABANALYSE  
Trends & Ontwikkelingen 2017

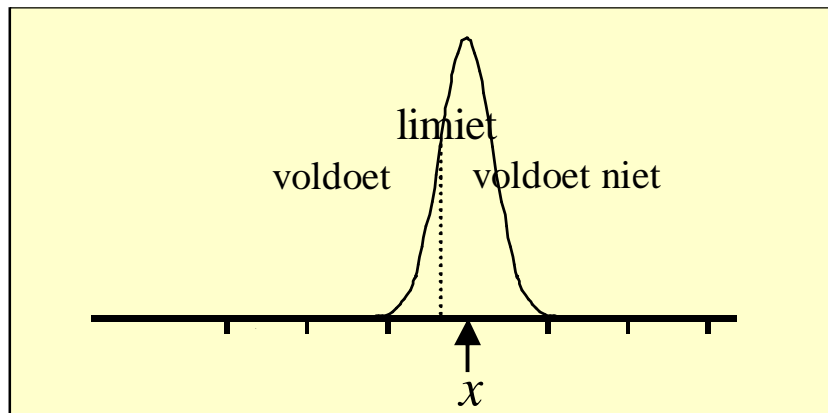
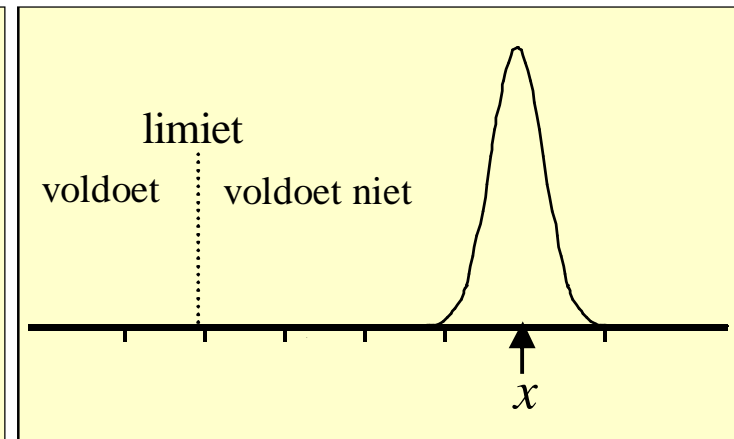
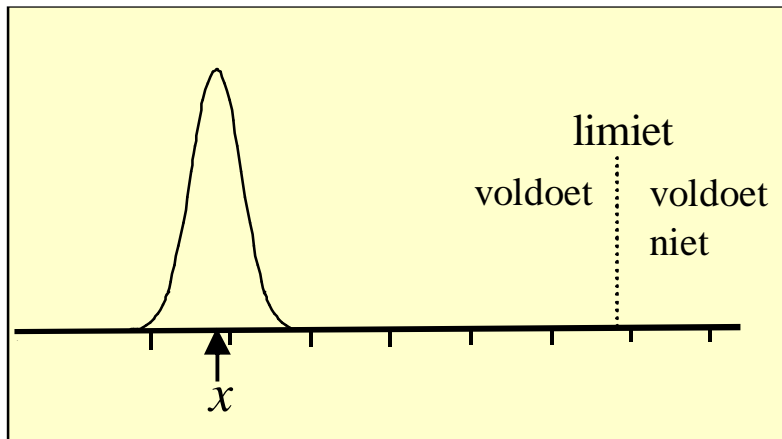
# Beslissen, belang van onzekerheid



Meetonzekerheid is nodig voor een goede toepassing van de analyseresultaten.

Evaluatie meetonzekerheid: onderdeel beslissingsproces.

# Beslissen, belang van onzekerheid

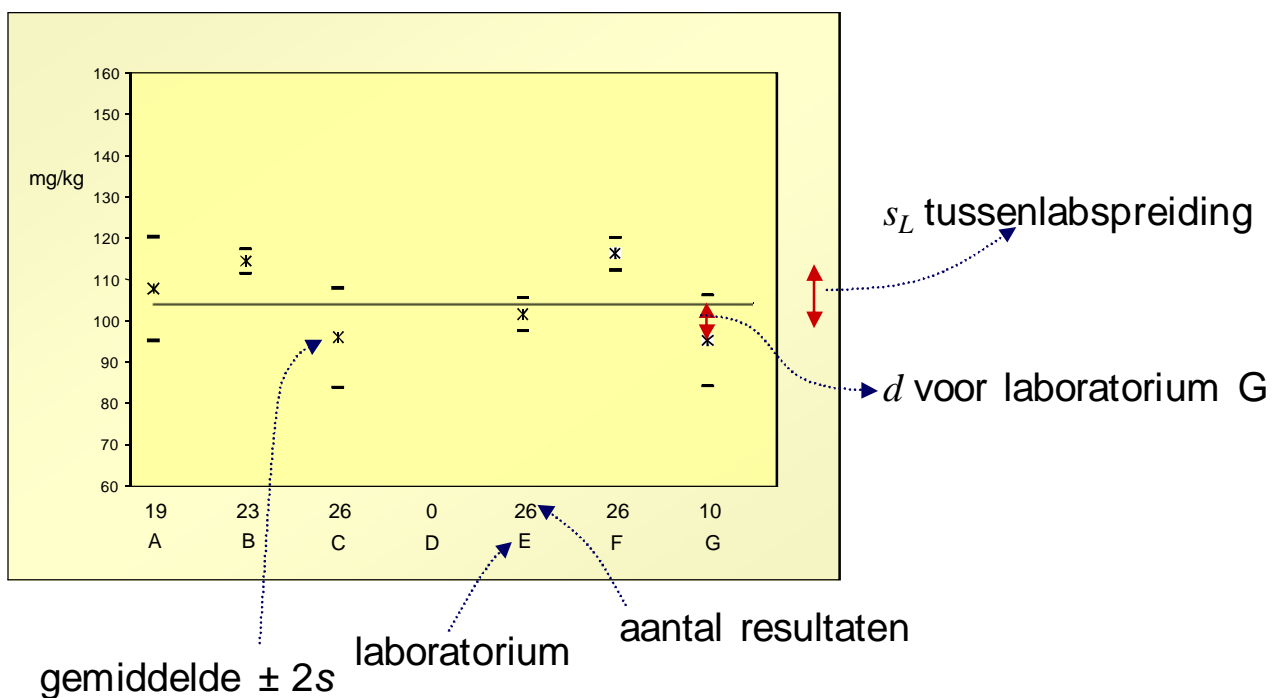


ISO 17025 (5.10.3.1):  
meetonzekerheid moet in het rapport  
worden opgenomen indien dat het  
relevant is voor de validiteit of dat  
deze invloed heeft op het voldoen  
aan een specificatielimiet

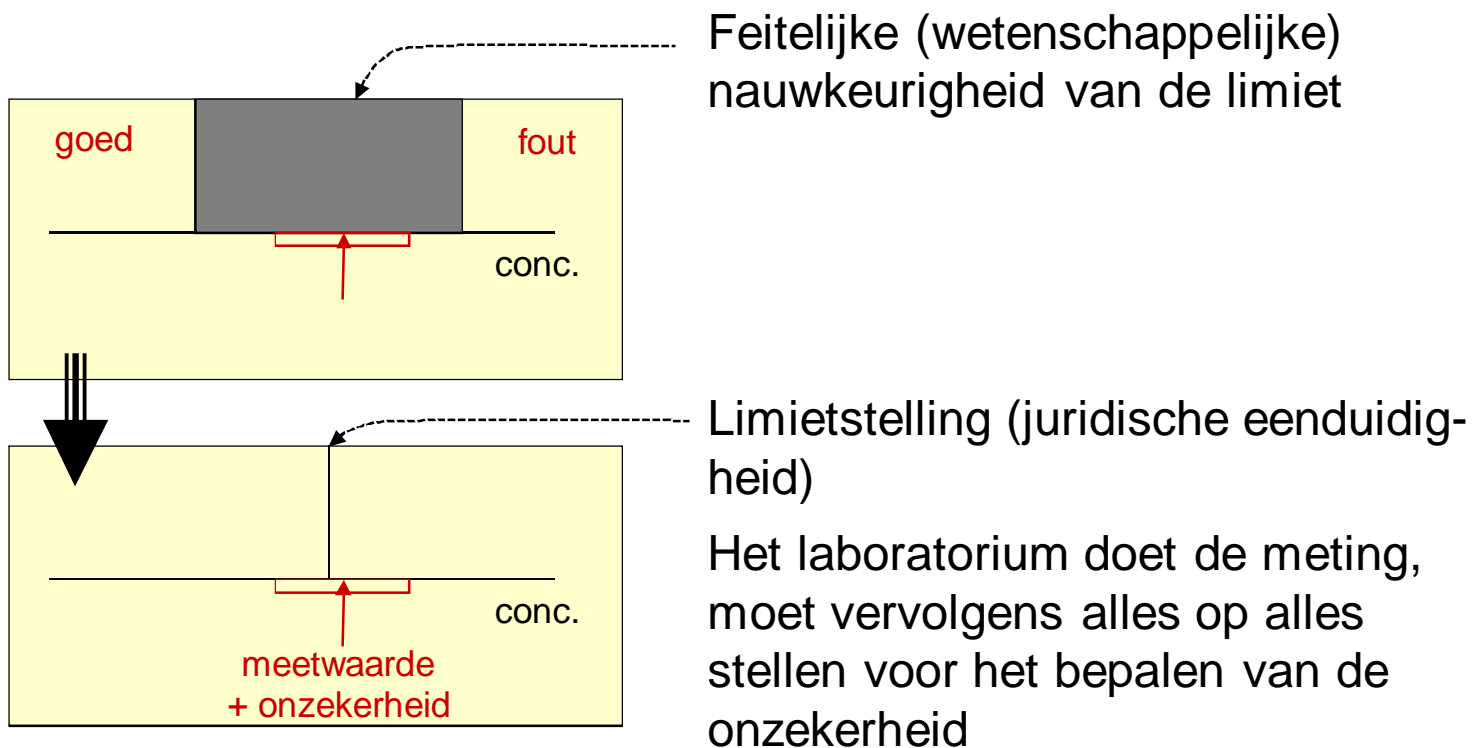
# Chemische analyse en meetonzekerheid

Voorbeeld: herhaalde analyse van hetzelfde monster door verschillende laboratoria

Aspecten van spreiding en bias. → Afdekken met meetonzekerheid



# De paradox van de meetonzekerheid



# Gebruik meetonzekerheid

NL

Publicatieblad van de Europese Unie

**RICHTLIJN 2009/90/EG VAN DE COMMISSIE**

van 31 juli 2009

tot vaststelling van technische specificaties voor de chemische analyse en monitoring van de watertoestand krachtens Richtlijn 2000/60/EG

Artikel 4: ...gebaseerd op een meetonzekerheid van ten hoogste 50 % ( $k=2$ ), geschat op het niveau van de relevante milieukwaliteitsnormen.

NL

Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen

**BESCHIKKING VAN DE COMMISSIE**

van 12 augustus 2002

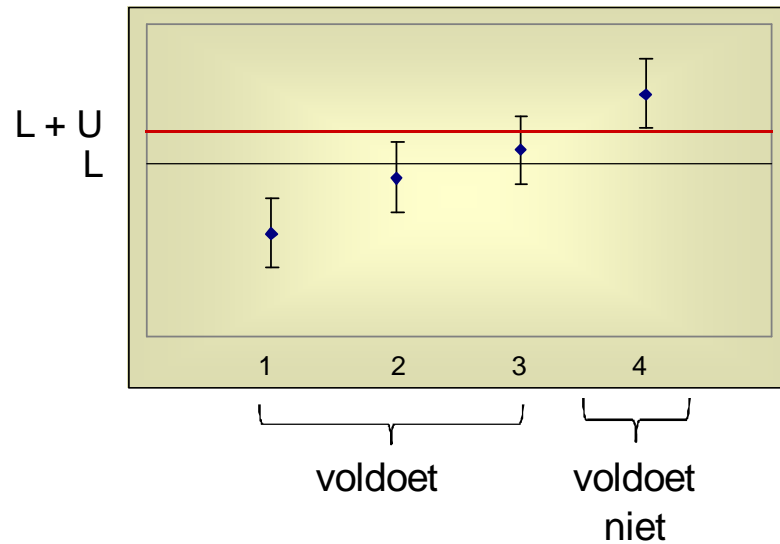
ter uitvoering van Richtlijn 96/23/EG van de Raad wat de prestaties van analysemethoden en de interpretatie van resultaten betreft

(2002/657/EG)

Artikel 6: ...is de beslissingsgrens de concentratie waarboven met een statistische zekerheid van  $1 - \alpha$  kan worden besloten dat het toelaatbare gehalte werkelijk is overschreden.

# Gebruik meetonzekerheid

Wat betekent de Beschikking 2002/657/EG?  
Getoond aan de hand van 4 situaties.



In geval van toegestane limiet  
(bovengrens) L is er een  
overschrijding indien:

$$\text{meetwaarde} > L + U$$



# Bepaling meetonzekerheid

Hoe meetonzekerheid te bepalen?

Bottom-up (GUM) :

- Verdeel de methode in al zijn onderdelen (op basis van de responsfunctie)
- Bepaal alle mogelijke bronnen van meetonzekerheid
- Kwantificeer en voeg samen tot de meetonzekerheid

Voor chemische analyse:

Te complex, werkt niet goed

Top-down (NEN 7779) :

- Herhaalde toepassing van de methode als geheel op van geselecteerde monsters
- Meetonzekerheid op basis van toevallige spreiding en bias

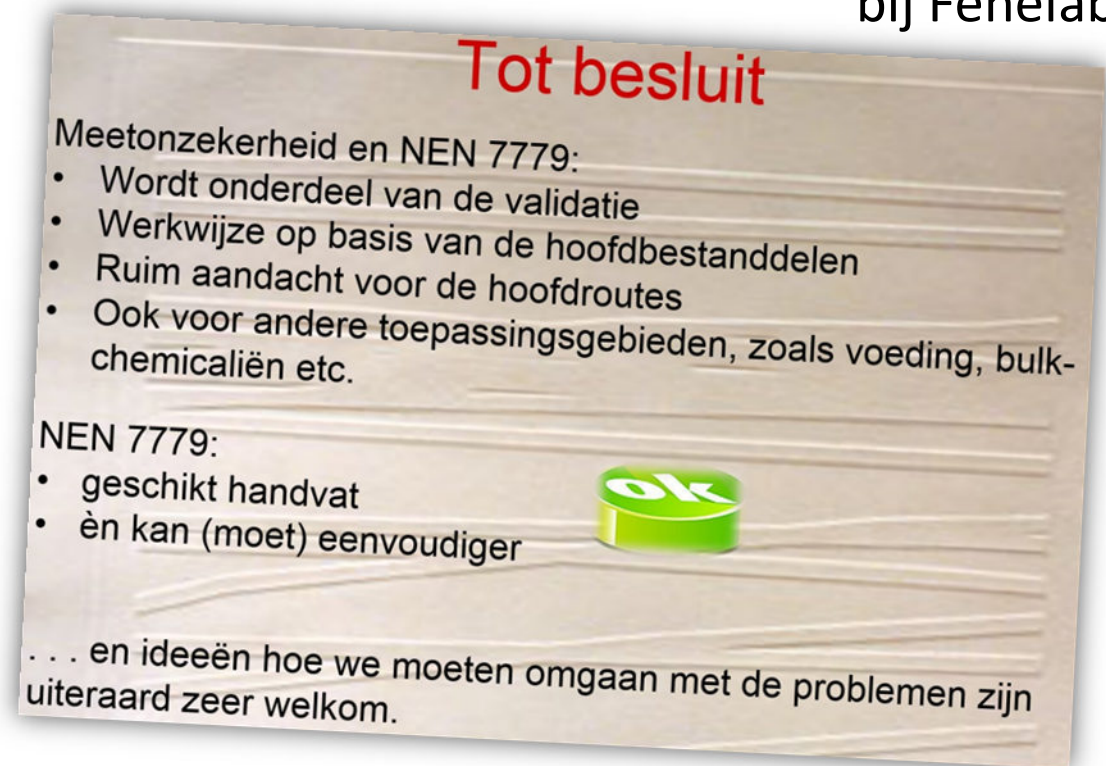
In de praktijk: de aangewezen manier

# De NEN 7779, eerste versie

- Verschenen in 2008
- Vanaf dat moment: brede invoering meetonzekerheid in chemische laboratoria
- Wordt toegepast in breed scala van werkgebieden

De tijd was rijp om de ervaringen om te zetten in een nieuwe NEN 7779.

2013: evaluatie in presentatie bij Fenelab



# De nieuwe NEN 7779

Hoe vernieuwing aan te pakken?

Er zijn hoofdbestanddelen van de meetonzekerheid. Zij moeten altijd afgedekt zijn. Dit is een goed uitgangspunt.

- Reproduceerbaarheid (intralab)
- Bias (juistheid)
- Tussenmonsterspreiding: matrixvariatie beïnvloedt de bias (er is een monster-afhankelijke bias-component)
- Monster-inhomogeniteit



Er is een koppeling met soorten monsters.

# Hoofdbestanddelen en bepalingswijze

De soorten monsters waarmee de hoofdbestanddelen kunnen worden bepaald

	Terugvinding uit additie aan willekeurige monsters ( $RMS$ )		
	Ringonderzoek ( $RMS$ )		
Duploanalyse laboratoriummonsters ( $VC_{Rw}$ )			
	Controlemonster ( $VC_{Rw}$ )		
$VC_{inh}$ inhomogeniteits-spreiding in %	$VC_{Rw}$ repro.spreiding homogeen monster in %	$VC_m$ tussenmonster-spreiding in %	$d_{rel}$ bias in %

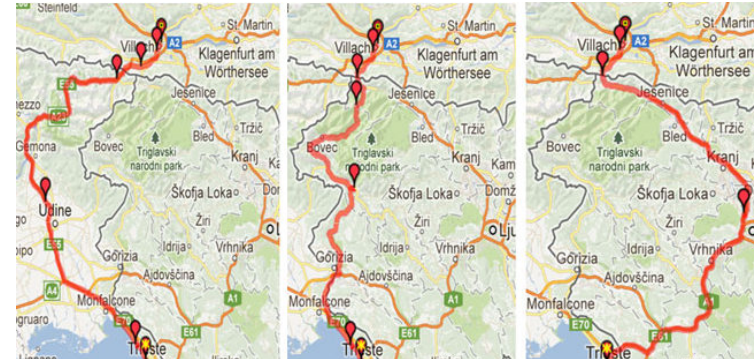
Hoofdbestanddelen van de meetonzekerheid

# De nieuwe NEN 7779

Wat nog meer?

Er zijn hoofdroutes in de bepaling van de meetonzekerheid.

Nadruk op de hoofdroutes in plaats van nadruk op alle mogelijke benaderingen.



Bijvoorbeeld

Soort monsters	Route
Water (vloeistoffen)	Neem terugvinding $Tv$ als uitgangspunt
Monsters met matrix-variatie	Neem resultaten ringonderzoeken $\rightarrow RMS$



# De nieuwe NEN 7779

Wat nog meer?

Er zijn bijzondere gevallen.  
De veel-voorkomende gevallen speciale aandacht geven.

- Alle monsters zijn ongeveer gelijk (geen matrixvariatie).
- De monsters zijn zo inhomogeen dat dit overheersend is.

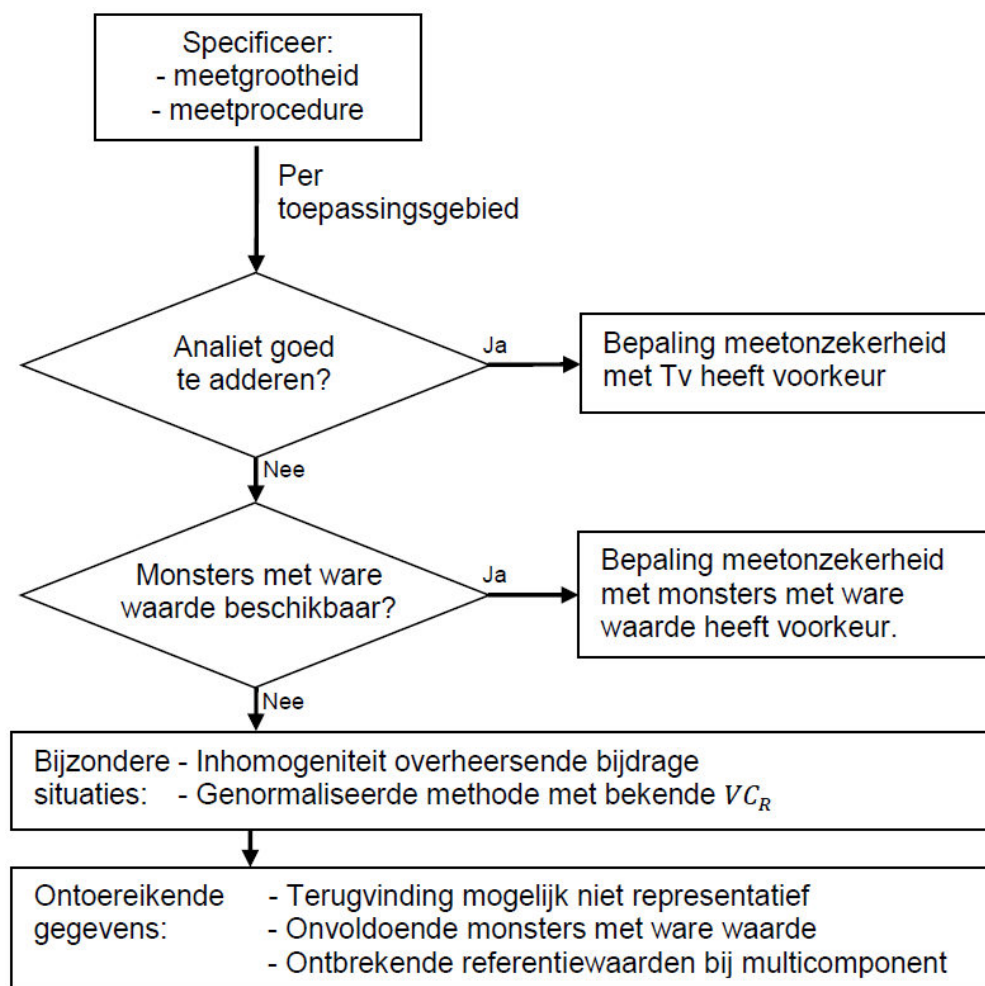


En er zijn veel-voorkomende problemen.

# Hoofdschema van de norm

Alles bij elkaar leidt dit tot het hoofdschema van NEN 7779.

In de norm worden alle onderwerpen in aparte voorbeelden uitgewerkt.



# Wat betekent dit in de praktijk?

Vergelijking oud en nieuw a.h.v. een voorbeeld: Al in water met ICP-MS.

## Oude NEN 7779

- Specificeer meetgrootte etc.
- Inventariseer beschikbare gegevens
  - Controlekaart
  - Ringonderzoek
  - Validatie
- Evalueer welke gegevens worden gebruikt
- Is er een grote bias?
- Is de bias verwaarloosbaar
- Bereken de meetonzekerheid

## Nieuwe NEN 7779

- Specificeer meetgrootte etc.
- Vraag: Is analiet goed te adderen?  
Ja
- Bepaal de meetonzekerheid bij voorkeur met terugvinding



# Tot besluit

- De scope is naast milieu nu ook food en feed (waaronder zuivel, diervoeding, vetten en oliën)
  - De nieuwe NEN 7779 is nog een Ontwerp norm
  - Tot 1 november kunnen belanghebbenden commentaar inleveren op [normontwerpen.nen.nl](http://normontwerpen.nen.nl)
- 
- Er is ook een whitepaper Meetonzekerheid gratis te downloaden bij NEN

