

Application Note 1

It-tqabbil ta' riżultat ta' kejl mal-valur iċċertifikat

Jannar 2010

Din hija spjegazzjoni tat-tqabbil ta' riżultat ta' kejl fuq materjal ta' referenza ċċertifikat (MRČ), mal-valur iċċertifikat. Il-metodu jqabbel id-differenza bejn il-valur iċċertifikati u dak imkejjel ma' l-inċertezza tagħha, i.e. l-inċertezza magħquda tal-valur iċċertifikat u ta' dak imkejjel. Tingħata gwida dwar kif jiġu ddeterminati l-inċerteżzi standard ta' valuri ċċertifikati kif ukoll l-inċerteżzi standard ta' riżultati ta' kejl.

DAHLA

Wieħed mill-aktar uži frekwenti tal-materjali ta' referenza ċċertifikati huwa l-validazzjoni tal-proċeduri ta' kejl. Dan iseħħ billi jsir il-kejl fuq materjali ta' referenza ċċertifikati u r-riżultati jitqabblu mal-valuri ċċertifikati. Dan it-tqabbil spiss jiġi deskritt kwalitattivament, bħal li r-riżultati tat-tqabbil "jaqblu", "jaqblu sew" jew anki "jaqblu perfettament" mal-valuri ċċertifikati. Madankollu, ježisti metodu strutturat u kwantitativ li jippermetti li ssir dikarazzjoni ta' l-evidenza ta' kwalunkwe xaqlib.

Dan il-metodu jqis il-valur iċċertifikat, ir-riżultat tal-kejl u l-inċerteżzi rispettivi tagħhom. Dawn l-inċerteżzi mbagħad jiġu magħquda flimkien u l-inċertezza mwessgħha titqabbel mad-differenza. Din in-nota se tispjega l-proċedura ta' l-istima ta' l-inċertezza u t-tqabbil tar-riżultati ma' valur iċċertifikat.

PRINċIPJI BAŽIĆI

Wara li jkun tkejjel MRČ, id-differenza assoluta bejn il-valur medju (*mean*) mkejjel u l-valur iċċertifikat tista' titkejjel bħala:

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

Δ_m id-differenza assoluta bejn il-valur medju mkejjel u l-valur iċċertifikat.

c_m il-valur medju mkejjel

c_{CRM} il-valur iċċertifikat

Kull kejl għandu incertezza u_m kif deskritta fl-ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) [1] u l-Gwida Eurachem/CITAC "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" [2]. Dan ifisser li kull riżultat ta' kejl jingħaraf biss fi ħdan il-limiti ta' din l-inċertezza. Bi-istess mod, il-valur iċċertifikat ta' MRČ huwa magħruf biss bl-inċerteza spċifikata u_{CRM} imniżżla fuq iċċertifikat. Is-soltu, l-inċerteżzi huma espressi bħala devjazzjonijiet standard (*standard deviations*), iżda jingħaddu flimkien biss il-varjanzi (*variances*, id-devjazzjonijiet standard kwadrati). L-inċertezza ta' Δ_m hija u_Δ , li tiġi

Awtur: Thomas Linsinger

Il-Kummissjoni Ewropea - Iċ-Ċentru Kongunt għar-Ričerka

L-Istitut għal Materjali u Kejl ta' Referenza (IRMM)

Retieseweg 111, 2440 Geel, il-Belġju

Posta elettronika:
thomas.linsinger@ec.europa.eu
www.erm-crm.org

kkalkulata mill-inċertezza tal-valur iċċertifikat u l-inċertezza tar-riżultat tal-kejl, skond

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

u_Δ l-inċertezza magħquda tar-riżultat u tal-valur iċċertifikat (= l-inċertezza ta' Δ_m)

u_m l-inċertezza tar-riżultat tal-kejl
 u_{CRM} l-inċertezza tal-valur iċċertifikat

L-inċertezza mwessgħha U_Δ , li tikkorrispondi għal intervall ta' kunfidenza (*confidence interval*) ta' bejn wieħed u ieħor 95 %, tinkiseb bil-multiplikazzjoni of u_Δ b'fattur ta' kopertura (*coverage factor*) (k), li s-soltu huwa 2.

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

U_Δ l-inċertezza mwessgħha tad-differenza bejn ir-riżultat u l-valur iċċertifikat

Sabiex jiġi evalwat ir-rendiment tal-metodu, Δ_m jitqabbel ma' U_Δ : Jekk $\Delta_m \leq U_\Delta$, allura m'hemm l-ebda differenza sinifikanti bejn ir-riżultat tal-kejl u l-valur iċċertifikat.

ID-DETERMINAZZJONI TA' L-INĊERTEZZI INDIVIDWALI

L-inċertezza tal-valur iċċertifikat

L-inċerteżzi mwessgħiñ U_{CRM} ta' kull valur iċċertifikat jingħataw fuq iċ-ċertifikat Kull ġertifikat ERM®-għandu wkoll nota tal-qiegħ li tagħti spjegazzjoni ta' kif inħarġet l-inċertezza (ara l-grafika 1 u 2). Fil-parti l-kbira tal-każiġiet, il-fattur ta' kopertura jiġi ddikjarat espliċitament, (eżempju jingħata fil-grafika 1). L-inċertezza standard, u_{CRM} , tal-valur iċċertifikat tinkiseb billi l-inċertezza mwessgħha ddikjarata tigi diviża bil-fattur ta' kopertura.

F'xi każiġiet, l-inċertezza hija l-intervall ta' kunfidenza ta' 95% tal-medja tal-medji tal-laboratorju (għal eżempju, ara l-grafika 2). F'dan il-każ, il-fattur t-(*t-factor*) għal intervall ta' kunfidenza ta' 95% b-n-1 gradi ta' varjazzjoni

(degrees of freedom) (fejn n huwa l-għadd ta' laboratorji) għandu jiġi ddeterminat bl-użu ta' tabelli statistici. [Wieħed jista' wkoll jaħdimha bl-MS Excel® billi juža l-funzjoni $tinv(0.05, n-1)$. L-inċertezza standard tal-valur iċċertifikat u_{CRM} imbagħad tinkiseb billi l-inċertezza mwessgħa ddikjarata tiġi diviża bil-fattur t-

L-inċertezza tal-valur imkejjel

Skond I-ISO/IEC 17025 [3], l-inċertezzi tal-kejl għandhom ikunu magħrufa għal kull kejl individwali. Fin-nuqqas ta' stima globali ta' l-inċertezza (full uncertainty budget), jeżistu bosta approssimazzjonijiet (iggradati mill-aktar sa l-anqas siewja) li jwasslu għal stima ta' l-inċertezza tal-kejl:

- 1) Id-devazzjoni standard tar-reproduċibilità fil-laboratorju (preċiżjoni intermedja) kif iddeterminata minn eż-ċarts tal-kontroll tal-kwalità li jistgħu jintużaw bħala stima (approssimattiva) ta' u_m .
- 2) Devazzjoni standard tar-reproduċibilità minn għejjun oħra (eż-ir-rapporti ta' certifikazzjoni miksuba minn fuq www.erm-crm.org ew tqabbil bejn il-laboratorji) tista' tintużwa wara li jkun ġie ppruvat illi l-prestazzjoni tal-laboratorju hija ekwivalneti għall-prestazzjoni tal-partecipanti fl-istudju kkonċernat
- 3) Id-devazzjoni standard tal-kejl fuq perjodu ta' żmien itwal tista' tintużwa għal stima approssimattiva ħafna. Din l-istima tipikament tissottovaluta l-inċertezza reali.

EŽEMPJU ERM-BB445 (PCBs FIX-XAHAM TAL-MAJJAL)

PCB 52: valur iċċertifikat = $(12.9 \pm 0.9) \text{ µg/kg}$. In-nota Nru 2 ta' qiegħi il-paġna taċ-ċertifikat tgħid li ntuża fattur ta' kopertura $k = 2$. u_{CRM} għalhekk huwa $0.9/2 \text{ µg/kg} = 0.45 \text{ µg/kg}$. Il-kejl tal-laboratorju ta medja ta' $(14.3 \pm 1.8) \text{ µg/kg}$ (devazzjoni standard waħdanija ta' 6 kejliet imqassma fuq tliet ġimgħat). Id-devazzjoni standard hija diviża bl-isquare root ta' l-għadd tal-kejliet, minħabba li l-medja tar-riżultati titqabel mal-valur iċċertifikat. u_m huwa għalhekk stmat bħala $1.8/\sqrt{6} \text{ µg/kg} = 0.74 \text{ µg/kg}$.

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

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

L-inċertezza mwessgħa ta' U_Δ hija $2u_\Delta = 1.7 \text{ µg/kg}$. Din hija akbar mid-differenza Δ_m bejn il-valur iċċertifikat u l-valur imkejjel. Il-valur medju mkejjel għalhekk mhuwiex sinifikattivament differenti mill-valur iċċertifikat.

ERM® - BB445

PORK FAT		
Chlorobiphenyl ¹⁾ Ballschmiter No. (Congener name)	Mass fraction	
	Certified value ²⁾ [µg/kg]	Uncertainty ³⁾ [µg/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 of Units (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

Grafika 1: Čertifikat b'inċertezza mwessgħa. L-inċertezza standard, u_{CRM} , tal-valur iċċertifikat tinkiseb l-inċertezza mwessgħa ddikjarata tiġi diviża bil-coverage factor (f'dan il-każ: 2, bl-aħmar)

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 the k -factor 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 Me-Hg.

Figure 2: Čertifikat b'intervall ta' kunkfidenza. L-inċertezza standard tal-valur iċċertifikat (u_{CRM}) tinkiseb b-diviżjoni ta' l-inċertezza mwessgħa (f'dan il-każ: 4 għal CH₃Hg) bil-coverage factor (f'dan il-każ: 2.228; bl-aħmar)

1 International Standards Organisation (1993) Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Ginevra. ISBN 92-67-10188-9

2 Ellison SLR, Roesslein M, Williams A (edituri) (2000) EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement, it-2 ed. EURACHEM. ISBN 0-948926-15-5. Disponibbli minn fuq <http://www.eurachem.compdf>

3 International Standards Organisation (1999) ISO/IEC 17025: General Requirements for the competence of testing and calibration laboratories. ISO, Ginevra