



EURACHEM / CITAC Guide

**Неопределеност на
измерване, дължаща се на
вземане на проби**

Ръководство за методи и подходи

Второ издание 2019

Изготвено съвместно от

**Eurolab, Nordtest и RSC Analytical
Methods Committee**

Бюлетин № 2 / 2020

Преводът на второто издание на Ръководството (2019 г.) е извършен в съответствие с правилата на EURACHEM - само членове на EURACHEM имат право да извършват превод на публикациите. България членува в организацията от 2007 г. чрез създадената секция БУЛХЕМ, която се представлява от Съюза на метролозите в България и Българския институт по метрология.

Преводът и издаването на документа е осъществено от Съюза на метролозите в България.

Ръководството *не е предназначено за търговски цели*. То се разпространява *безплатно* и е публикувано на интернет страницата на СМБ в електронен формат като официално регистриран бюлетин на СМБ.

Ръководството е предназначено за специалисти, които планират вземане на проби и за аналитици-химици, които оценяват неопределеността от измерване, дължаща се на вземане на проби. Общите принципи на това Ръководство могат да се прилагат за *широк брой материали и продукти, обект на вземане на проби, в различни области*. То също е полезно за технически оценители и други заинтересовани страни, които търсят специализирана консултация относно оценяване на неопределеност на измерване, дължаща се на вземане на проби.

Преводът на второто издание на Ръководството е извършен от д-р инж. Димка Иванова.

м. май 2020 г.

Неопределеност на измерване дължаща се на вземане на проби: Ръководство за методи и подходи

Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches

Второ издание (2019)

Изготвен съвместно от
Eurachem, EUROLAB, CITAC, Nordtest и
RSC Analytical Methods Committee

Редактори

Michael H Ramsey (University of Sussex, UK),
Stephen L R Ellison (LGC, UK)
Peter Rostron (University of Sussex, UK)

Състав на работната група*

Членове на Eurachem

Michael H Ramsey (Chair)	University of Sussex, UK
Stephen L R Ellison (Secretary)	LGC, UK
Paolo de Zorzi	ISPRA (Italian National Institute for Environmental Protection and Research), Italy
Pentti Minkinen	LUT University, Finland
Eskil Sahlin	RISE (Research Institutes of Sweden), Sweden
Alex Williams	UK

Членове на EUROLAB

Irache Visiers	Applus
Ruediger Kaus	Eurolab DE

Членове на CITAC

Ilya Kuselman	Independent Consultant on Metrology, Israel
Jorge Eduardo S. Sarkis	Institute of Nuclear and Energy Research, Brazil

Представители на Nordtest

Bertil Magnusson	Trollboken AB, Sweden
------------------	-----------------------

Представители на RSC AMC

Peter Rostron	RSC, UK
Roger Wood	RSC, UK

*По време на одобряване на документа

Благодарности

Този документ основно е изготвен от съвместна работна група Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC в състав посочен (в дясно) в периода 2017 г.– 2019 г. Издателите са благодарни на всички експерти и организации, които са допринесли с коментари, съвети и помощ.

Изработването на това Ръководство е частично подкрепено от Analytical Methods Trust.

Тази публикация трябва да се цитира като:
M H Ramsey, S L R Ellison and P Rostron (eds.) Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*. Second Edition, Eurachem (2019). ISBN (978-0-948926-35-8).
Налична на <http://www.eurachem.org>

Предговор

Неопределеността на измерването е най-важният единичен параметър, който описва качеството на измерванията. Това е така, защото неопределеността влияе на решенията, които се основават на резултата от измерването. Постигнат е значителен напредък в разработването на процедури за оценяване на неопределеността, дължаща се на аналитичната част на измерването и са налични указания за тези процедури [1]. Обаче едно измерване почти неизменно включва и процеса на **вземане на проба**. Това е така защото обикновено е невъзможно да се анализира изцяло материала, който ще се охарактеризира (**обекта на вземане на проби**). Ако целта на измерването е да се оцени стойността на концентрацията на анализа в обекта на вземане на проби, тогава неопределеността, свързана с процеса на вземане на проби, неизбежно внася принос към неопределеността и трябва да се присъедини към отчитания резултат. Става все по-очевидно, че вземането на проби често е по-важният принос към неопределеността и изисква също толкова внимателно управление и контрол. Следователно неопределеността, произтичаща от процеса на вземане на проби трябва да бъде оценена. Докато съществуващите указания определят процеса на вземане на проби като възможен принос към неопределеността на резултат от измерване, процедурите за оценка на присъщата неопределеност не са добре разработени и се изискват по-нататъшни конкретни насоки.

В исторически план изследователите се занимават предимно с измервания, направени в лабораториите, а процесът на вземане на проби се извършва и е под отговорността на различен екип, който често е в други организации. Познанията на аналитиците за процеса на вземане на проби са много ограничени. От друга страна появата на аналитични техники за провеждане на измервания *in situ* понякога дава възможност на аналитика да прави измервания на мястото на вземане на проби и в контакт с материала, който е обект на вземане за проба. Примери за тази ситуация са анализ на процесите в промишленото производство и измервания *in situ* на замърсена почва. Поставянето на аналитичния сензор в тези ситуации изисква вземане на проба и аналитика трябва да е не само запознат, но е и отговорен за всички етапи на процеса на измерване, включително вземането на проби. Такова едно обхващане на целия процес е важно, независимо от разделението на усилията. Тъй като процесите, свързани с аналитичното определяне и вземане на проби допринасят към неопределеността на резултата, неопределеността може да бъде оценена само ако има разбиране и знание за цялостния процес. Следователно, оптимизирането на относителното усилие при вземане на проби и анализ е възможно само когато са обхванати и процесите за вземане на проби и аналитично определяне.

Ако различните етапи са отговорност на различни хора, трябва да има добра комуникация между всички участващи страни. Специалистите, правещи планове за вземане на проби и аналитиците трябва да оптимизират цялата процедура на измерване и да разработят стратегия за оценка на неопределеността. И двете страни трябва да обсъдят целите на измерванията с клиента. И трите страни се нуждаят от насоки от съответния регулатор за това как трябва да се направят тези оценки за неопределеност, за да се гарантира надеждността на решенията въз основа на измерванията. За да подкрепят тези решения, всички страни се нуждаят от надеждни оценки на неопределеността, включително тези, произтичащи от вземането на проби. Въпреки че никое общо ръководство не може да замени експертните съвети в сложни или критични случаи, това Ръководство описва методите за изпълнение на необходимостта от надеждни оценки на неопределеността от вземане на проби за повечето аналитични измервателни системи.

От публикуването на първото издание на това Ръководство през 2007 г. има поредица от разработки, които трябва да бъдат включени във второто издание. Това включва:

- изразяването на неопределеността от измерване като фактор на неопределеност (FU) когато вероятностното разпределение, описващо неопределеността от вземане на проби е по-скоро лог-нормално (логаритмично нормално), а не нормално и в бюджета на неопределеност се използва „фактор на неопределеност“;
- използването на небалансиран модел за оценяване на неопределеността като икономически по-ефективен, отколкото използването на балансиран „дублиращ метод“;
- актуализиране на определения и референции, отразяващи настоящи международни документи и литература, включващи приложението на тези методи към измервания *on-site* и *in situ*, направени както в макро така и в микро мащаб.

Обобщение

Това ръководство цели да опише различни методи, които могат да бъдат използвани за оценяване на неопределеността от измерване, специално тези, възникващи в процеса на вземане на проби и физическата подготовка на пробите. Необходим е цялостен поглед върху процеса на измерване, който да включва всички тези стъпки, както и аналитичния процес, в случай когато измерваната величина е определена по отношение на стойността на концентрацията на анализа в обекта за вземане на проби, а не само в пробата доставена в лабораторията. Ръководството започва с обяснение за важността от познаване на общата неопределеност на измерването за извършване на надеждна интерпретация на измерванията и преценяване на пригодността им за целта. Обхваща се целия процес на измерване като се определят всички стъпките на компонентите и се описват ефектите и грешките, които внасят неопределеност към крайното измерване.

Описани са два основни подхода за оценка на неопределеността при вземане на проби. Емпиричният подход използва повторно вземане на проби и анализ при различни условия за количествено определяне на ефектите, причинени от фактори като хетерогенност на анализа в обекта за вземане на проби и различия от прилагането на един или повече протоколи за вземане на проби, за да се оцени количествено неопределеността (и обикновено някои от нейните приноси). Моделният подход използва предварително определен модел, който идентифицира всеки от приносите към неопределеността, прави оценки за всеки принос и ги комбинира, за да направи обща оценка. Модели от теорията за вземане на проби понякога могат да се използват при този подход за оценка на някои от компонентите, свързани с познаване на характеристиките на съставящите частици.

Дадени са реални примери за всеки от тези подходи в различни области на приложение. Те включват изследвания в областта на околната среда (на почва и вода), на храни (при отглеждане и преработка) и на фуражи за животни. Оценка за разширената неопределеност на измерването са в обхват от няколко процента до повече от 80 % относителни спрямо стойността на измерваната величина. Приносът към неопределеността, дължащ се на вземането на проби понякога е малък, но често е доминиращ (може да надвишава 90 % от неопределеността на измерването, изразена като дисперсия). Това предполага нарастване на разходите, пропорционално насочени към вземането на проби, а не към химичния анализ, ако общата неопределеност трябва да бъде намалена, за да се постигне пригодност за целта.

Въпросите, свързани с управлението, включват отговорността за качеството на целия процес на измерване, който трябва да включва процедурата за вземане на проби. Дават се насоки за избор на най-подходящ подход за всяко приложение и дали едно първоначално валидиране на системата е достатъчно или е необходимо непрекъснато наблюдение на неопределеността от вземане на проби чрез контрол на качеството на вземане на проби. Допълнителните разходи за оценка на неопределеността също се разглеждат във връзка със спестяване на разходи, които могат да бъдат реализирани чрез едно по-надежно познаване на неопределеността на измерването.

Подобно ръководство никога не може да бъде напълно изчерпателно и въпреки че има приложения с подробности за някои от използваните статистически техники и са посочени източници за по-подробни указания, често ще има нужда от експертни съвети при по-сложни ситуации. Настоящото ръководство има за цел да бъде полезно въведение в тази тема, но се надяваме, че ще стимулира и по-нататъшни изследвания за подобрени методи за оценка на неопределеността.

Съдържание

Предговор	i
Обобщение	iii
Списък на акроними и абривиатури	vii
ЧАСТ 1 – Въведение и обхват	1
1 Въведение	1
1.1 Обосновка за Ръководството	1
1.2 Цел на Ръководството	1
1.3 Приложение за оценка пригодността за целта	1
1.4 Предвидена аудитория за това Ръководство	2
1.5 Връзка на това Ръководство с други документи	2
1.6 Използване на Ръководството	3
2 Обхват и област на приложение	4
3 Терминология	4
ЧАСТ 2 – Основни понятия	5
4 Вземане на проби в процеса на измерване	5
5 Неопределеност на измерване	7
5.1 Дефиниция на неопределеност на измерване	7
5.2 Специфициране на измерваната величина	9
5.3 Грешка, прецизност и неопределеност	9
5.4 Вземането на проби и физическата подготовка като източници на неопределеност на измерване	10
5.5 Източници на неопределеност	11
5.6 Хетерогенността като източник на неопределеност	11
5.7 Различия в неопределеността по отношение на концентрационното ниво	12
ЧАСТ 3 – Оценяване на неопределеност от измерване, включващо вземане на проби	15
6 Подходи за оценяване на неопределеност	15
7 Измервана величина	16

8	Общи насоки при изследвания за оценка на неопределеността от вземане на проби	16
9	Емпиричен подход	16
9.1	Преглед	16
9.2	Източници на неопределеност	17
9.3	Статистически модел за емпирична оценка на неопределеността	18
9.4	Емпирична оценка на неопределеността	19
9.5	Изчисляване на неопределеност и нейните компоненти	22
9.6	Алтернативен емпиричен метод за оценка на неопределеността	24
10	Моделен подход	24
10.1	Причинно-следствено моделиране	24
10.2	Теорията за вземане на проби за оценка на неопределеност	25
	ЧАСТ 4 – Въпроси, свързани с управлението	29
11	Отговорност за качеството на вземане на проби	29
12	Избор на подход за оценяване на неопределеността	29
13	Контрол на качеството при вземане на проби	30
13.1	Връзка между валидиране и контрол на качеството	30
13.2	Методи за вътрешен контрол на качеството при вземане на проби	31
14	Отчитане и интерпретиране на неопределеността	32
14.1	Въведение	32
14.2	Разширена неопределеност, U	33
14.3	Обявяване на относителна неопределеност	33
14.4	Фактор на неопределеност	34
14.5	Приноси към неопределеността	34
14.6	Приложимост на оценките	35
14.7	Интерпретация на обявени неопределености спрямо границите	35
15	Разходи за оценка на неопределеността при вземане на проби	35
16	Преценка на пригодност за целта на измерванията чрез използване на неопределеността	36
17	Последици за планиране на вземането на проби и стратегии за измерване	39
17.1	Експертиза и заключения	39
17.2	Избягване на изместването при вземане на проби	39

17.3 Планиране за оценяване на неопределеност	40
17.4 Критерий пригодност за целта	40
17.5 Използване на данни от първоначално валидиране	40
17.6 Приемливост на неопределеността, дължаща се на вземане на проби	40
17.7 Оценка на неопределеност за измервания on-site и <i>in situ</i>	40
Приложение А: Примери	41
Пример А1: Нитрати в маруля, отглеждана в оранжерия	42
Пример А2: Олово в повърхностен слой замърсена почва	47
Пример А3: Разтворено желязо в подземна вода	57
Пример А4: Витамин А в бебешка каша, съдържаща плодове и смлени зърнени храни	65
Пример А5: Ензим във фураж за пилета	81
Пример А6: Кадмий и фосфор в повърхностен слой замърсена почва чрез моделен подход	84
Приложение В: Терминология	94
Приложение С: Полезни статистически процедури	102
С1. Оценяване на изместването между два метода за вземане на проби чрез използване на двойка проби	102
С2. Допълнително описание на грешките от вземане на проби от гледна точка на теорията за вземане на проби	104
С3. Източници на софтуер и изчисления	107
Приложение D: Алтернативни експериментални модели за емпирична оценка на неопределеността	108
1. Многостепенни модели за оценяване на ефекти от други компоненти	108
2. Опростени и небалансирани модели за намаляване на разходите от прилагане	109
Приложение Е: Модифициране на неопределеността от вземане на проби с помощта на прогнози на база теорията за вземане на проби	110
Библиография	111

Списък на акроними и абривиатури

ANOVA	Анализ на дисперсии
AQC	Аналитичен контрол на качеството
BIPM	Международно бюро за мерки и теглилки
CEN	Европейски комитет за стандартизация
CH	Структура на хетерогеността
CRM	Сертифициран референтен материал
CTS	Съвместно изпитване при вземане на проби
df	Степени на свобода
DH	Разпределение на хетерогенността
FAPAS	Търговско наименование на организация, която организира международни изпитвания за пригодност
FSE	Фундаментална грешка от вземане на проба
GEE	Глобална грешка от оценяване
GFAAS	Атомно абсорбционна спектрофотометрия с графитна кювета
GSE	Грешка от групиране и разделяне
GUM	Ръководство за изразяване на неопределеността от измерване, ISO
HPLC	Високо ефективна течна хроматография
IDE	Грешка от определяне на инкремента
IEC	Международна електротехническа комисия
IFCC	Международна федерация по клинична химия и лабораторна медицина
IPE	Грешка от инкремента и подготовка на пробата
ISO	Международна организация за стандартизация
IUPAC	Международен комитет по чиста и приложна химия
IUPAP	Международен комитет по чиста и приложна физика
IXE	Грешка от екстракция на инкремента
LOD	Граница на откриване
LOQ	Граница на количествено определяне
MU	Неопределеност на измерване
NIFES	Национален институт по изследване на храненето и морските храни
NIST	Национален институт по стандарти и технологии
OIML	Международна организация по законова метрология
PSE	Грешка от избора на точки
PME	Грешка от точковата материализация
PT	Изпитване за пригодност
QA	Осигуряване на качеството
QC	Контрол на качеството
RANOVA	Устойчив анализ на дисперсиите
RSD	Относително стандартно отклонение
RST	Референтен обект за вземане на проби
SD	Стандартно отклонение
SPT	Изпитване за пригодност за вземане на проби
SS	Сума на квадратите
SWE	Грешка от статистическите тегла
TAE	Обща аналитична грешка
TSE	Обща грешка от вземане на проби

ЧАСТ 1 – Въведение и обхват

1 Въведение

1.1 Обосновка за Ръководството

Основната цел на измерването е да даде възможност за вземане на решения. Надеждността на тези решения зависи от познаването на **неопределеността** на резултатите от измерванията. Ако неопределеността на измерванията е подценена, например защото не е взета предвид тази от **вземане на проби**, тогава могат да се вземат грешни решения, които да имат големи финансови последици. **Пригодността за целта** на резултатите от измерванията може да се прецени само чрез надеждни оценки на тяхната неопределеност. Поради тази причина е от съществено значение да са налице ефективни процедури за оценка на неопределеността, произтичаща от всички етапи на процеса на измерване. Те трябва да включват неопределеността, дължаща се съответно на вземане на проби и физическата им подготовка. Преценки дали аналитичният принос към неопределеността е приемлив, могат да бъдат направени само ако е известна неопределеността, дължаща се на останалата част от процедурата на измерване.

1.2 Цел на Ръководството

1.2.1 Целта на това Ръководство е да даде обосновка и практическото приложение на методите, достъпни за оценка на неопределеността, която включва приноса от вземането на проби. Ръководството не цели да препоръча отделни протоколи за вземане на проби, които често са предписани в други документи или разпоредби, а по-скоро да разгледа неопределеността на измерване, възникваща от какъвто и да е използван протокол.

1.2.2 Ръководството има за цел също така да обясни важността на процеса на вземане на проби за общия бюджет за неопределеност, а оттам и за надеждността на последващите решения, взети чрез измерванията. Освен че обяснява как да се оцени неопределеността, Ръководството дава обосновка за включване на процеса на вземане на проби в цялостното управление на процеса на измерване.

1.2.3 За разлика от предположението, което често се прави за оценки на неопределеността на аналитичен метод, оценката за един протокол за вземане на проби за дадена партида материал не трябва да се приема автоматично като приложима за всяка следваща партида материал. Например, в зависимост от целта за вземане на проби, степента на **хетерогенност** (т.е. нехомогенност) може да се промени значително. Следователно ще има нужда от рутинен мониторинг на ключовите параметри, свързани с качеството на вземането на проби, за да се изследват и актуализират оценките за неопределеност за следващите партии.

1.3 Приложение за оценка пригодността за целта

Едно от основните предимства на познаването на неопределеността на измерването е да се даде възможност на даден участник да прецени неговата пригодност за конкретна цел. Следователно правилното разбиране за **неопределеността от вземането на проби** трябва да бъде включена в пригодността за целта в една по-широка перспектива. Това е важно по две причини. Първо, това гарантира, че оценката на неопределеността на всяко измерване е реалистична в сравнение с оптималната стойност на неопределеността, необходима за даване на надеждни решения. Второ, като се има предвид това ниво на неопределеност, което е необходимо, за да бъде пригодно за предвиденото

предназначение, е необходимо да се разпределят усилията (или разходите) между вземането на проба и аналитичните аспекти на процеса на измерване, за да се получи необходимата неопределеност по най-икономичен начин. Тези идеи са допълнително развити в Раздел 16 като се въвежда количествен подход за преценка на пригодността за предвидената употреба чрез балансиране на неопределеността и разходите за оценяването ѝ.

1.4 Предвидена аудитория за това Ръководство

Това ръководство е предназначено главно за специалисти, които планират вземане на проби и за аналитични химици, които трябва да оценят неопределеността, свързана с резултатите от измерванията им. Други заинтересовани страни за конкретни приложения трябва да потърсят специализирана консултация.

1.5 Връзка на това Ръководство с други документи

1.5.1 Настоящата практика при оценяване на неопределеността за широк спектър от измервания следва „Ръководство за изразяване на неопределеността на измерване“ („GUM“) [2], публикувано през 2008 г. от ISO в сътрудничество с BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP и OIML. GUM разглежда необходимите концепции, установява общите принципи и предоставя процедура, приложима за случаите, когато е наличен адекватен модел на процеса на измерване. Прилагането на този подход към химичния анализ е описан през 1995 г. в Ръководство на Eurachem за „Количествено оценяване на неопределеността при аналитичните измервания“ [3] и се разширява, за да включи използването на данни за валидиране и данни за изпълнение на метод в третото издание през 2012 г. [1]. Други полезни документи за практическата оценка на неопределеността на аналитичните измервания с помощта на данни от съвместни изследвания са направени от Комитета за аналитични методи към Кралското дружество по химичите през 1995 г. [4] и от ISO TC/69 през 2017 г. [5]. Това Ръководство за вземане на проби е в съответствие с общите принципи, установени в GUM.

1.5.2 Теорията за вземане на проби се е развила до голяма степен независимо от аналитичната химия и метрология в химията. Качеството на вземане на проби обикновено се отнася към теорията за вземане на проби чрез избор на „коректен“ протокол за вземане на проби, подходящо валидиране и обучение на персонала за вземане на проби (т.нар. пробовземачи), за да се гарантира, че този протокол се прилага правилно [6]. На база на това се приема, че пробите ще бъдат представителни и неизместени и дисперсията ще бъде прогнозируема от модела.

1.5.3 Алтернативен подход е да се оцени неопределеността от вземането на проби за типични материали или обекти **за вземане на проби** по време на валидиране на протокола за вземане на проби и да се потвърди съответствие на практика, като се използва постоянен контрол на качеството. Това е по-скоро съвместимо с вече съществуващите процедури за останалата част от процеса на измерване. На практика качеството на вземане на проби се изразява само чрез измерванията, които се правят върху взетите проби.

1.5.4 Протоколите за вземане на проби са съставени, за да опишат препоръчителната процедура за вземане на проби от разнообразни видове материали и за много различни химически компоненти. Тези протоколи понякога са определени в наредба или в международни споразумения^a [7]. Такива процедури рядко идентифицират

^a „Приети процедури за вземане на проби“ са приложими за вземане на проби от широк кръг материали.

относителния принос на процеса на вземане на проби и химичния анализ в комбинираната неопределеност.^b

1.5.5 На лице е поредица от предшестваща литература за теорията и практиката на вземане на проби. Както е обяснено в Раздел 1.2.1, настоящото Ръководство не се стреми да предлага допълнителни протоколи за вземане на проби, а по-скоро предоставя методики за количествено оценяване на неопределеността, възникваща при използване на даден протокол.

1.5.6 Групата на Nordtest [8] е изготвила наръчник за оценка на неопределеността при вземане на проби на база на процедурите от настоящото ръководство, но с изследване на други случаи.

1.6 Използване на Ръководството

1.6.1 Този документ обобщава концепциите, необходими за разбиране на неопределеността при вземане на проби и осигурява процедури, които позволяват практическото им прилагане. Ръководството допълнително обхваща въпроси, свързани с управлението, осигуряването на качеството и отчитането на резултатите с неопределеност. Обхватът и предвидената област на приложение са посочени в Раздел 2, който също обобщава обхванатите подходи. Терминологията е разгледана в Раздел 3, а ключови термини, са дадени в Приложение В.

1.6.2 Основните понятия са разгледани в Раздели 4 и 5. Преглед на процеса на измерване е представен в Раздел 4. Включва се обяснение на използваната терминология, свързана с вземане на проби и се посочва кои стъпки на процеса са разгледани подробно в това Ръководство. Неопределеността на измерванията и нейните източници са разгледани по-нататък в Раздел 5.

1.6.3 Раздели от 6 до 10 описват методологии за оценяване на неопределеността с обсъждане на предимствата на различните варианти. Двата широко използвани подхода са обобщени в Раздел 6 и са разгледани подробно съответно в Раздели 9 и 10. Намерението е да се предостави набор от възможности, които могат да бъдат приложени, вместо да се определя някакъв конкретен подход.

1.6.4 Въпросите, свързани с управление и качеството са разгледани в Раздели 11 до 13. Те включват много кратка дискусия относно отговорностите по отношение на качеството при вземане на проби (Раздел 11), преди да се разгледа избора на подхода за оценка на неопределеността в Раздел 12. Използването на контрола на качеството на процеса на вземане на проби за мониторинг на резултатите от вземането на проби е разгледан в Раздел 13. Отчитането и използването на неопределеността и нейният ефект върху надеждността на решенията са разгледани в Раздел 14. Разходите са важен фактор, а изборът на най-ефективния и подходящ метод за оценка е обяснен в Раздел 15. Познаването на стойността на неопределеността помага да се прецени пригодността за целта на измерването като цяло и неговите съставни части, и това е разгледано в Раздел 16.

1.6.5 В Приложенията са представени набор от примери, подробен речник на термините и определенията, използвани в това Ръководство, някои важни статистически процедури и експериментални проекти и дискусия на възможности за

^b Някои концепции от теорията за вземане на проби могат да бъдат адаптирани и полезни за оценяване на неопределеността от измерване (Раздел 10.2).

подобряване на неопределеността, свързана с вземане на проби с помощта на прогнози от теорията за вземане на проби.

2 Обхват и област на приложение

2.1 Принципите на това ръководство са приложими за оценка на неопределеността на пълния набор от материали, които са обект на аналитично измерване (напр. газообразни, течни и твърди). Те включват материали от околната среда (напр. скали, почви, вода, въздух, отпадъци и продукти от флора и фауна), храни, промишлени материали (напр. суровини, междинни продукти от преработка и готови продукти), съдебни материали и фармацевтични продукти. Този подход е приложим за вземане на проби по всеки протокол, независимо дали той използва единични или съставни проби, или единични или многократни определяния.

2.2 Ръководството описва оценка на неопределеността, използвайки i) повторни измервания и вземане на проби („емпиричен подход“) и ii) моделиране въз основа на идентифицирани влияещи величини и теоретични допускания („моделен подход“).

2.3 Използването на оценките на неопределеността за преценка на пригодността за целта и в оптимизирането на усилията между отделните части на процеса на измерване са обхванати от Ръководството. Описаните методи за оценка на пригодността за целта включват тези, базирани на процент от общата дисперсия и други въз основа на анализ на разходите и ползите.

2.4 Въпреки, че общите принципи на това Ръководство могат да се прилагат, то не разглежда конкретно вземане на проби за микробиологично изпитване. Освен това не се разглежда оценката на неопределеността по отношение на информация за пространството и време, както и такава като местоположението или големината на зоните с висока концентрация на анализите.

3 Терминология

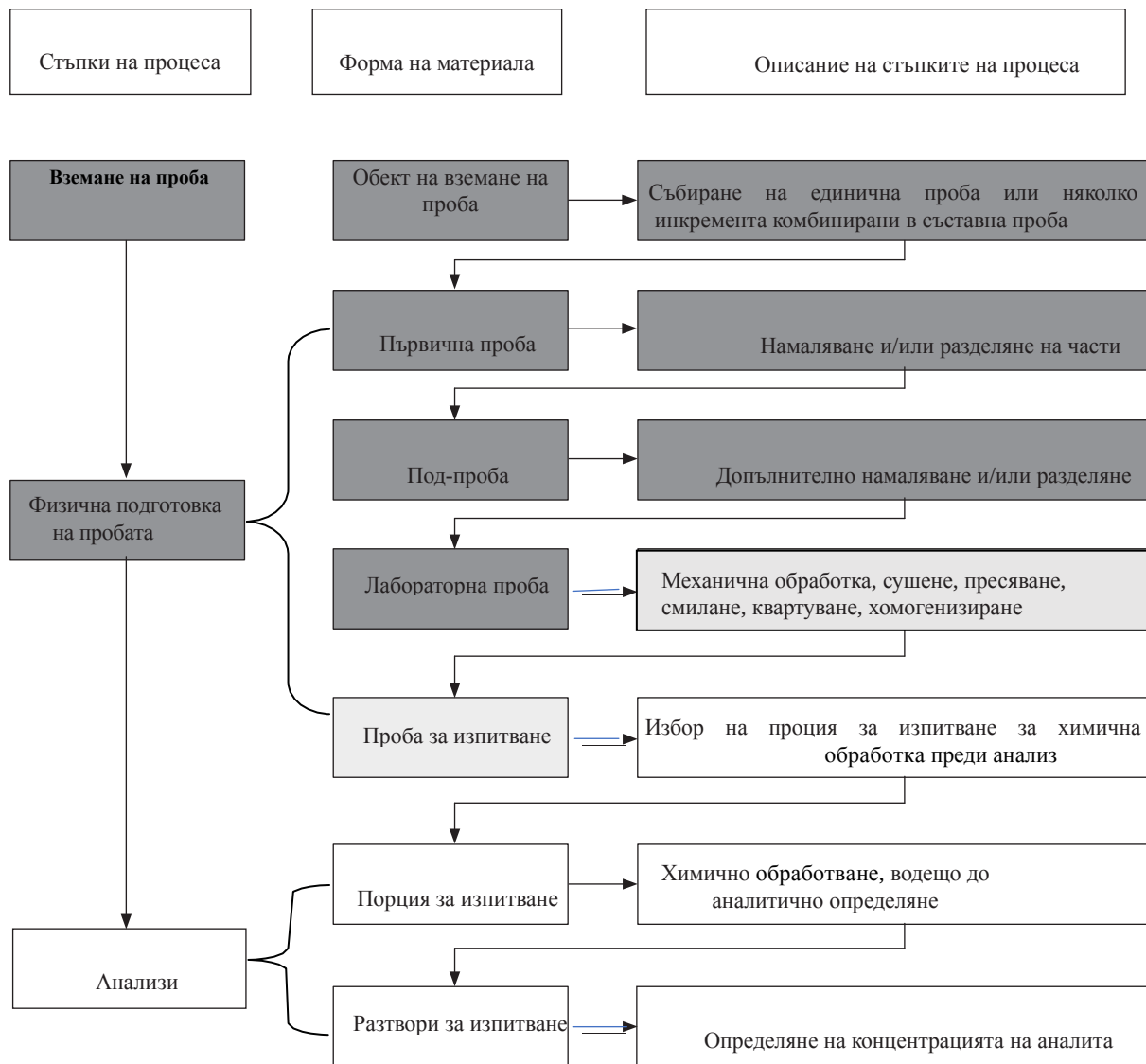
3.1 Точните определения на много от термините, използвани в това Ръководство, се различават и са адаптирани в зависимост от областта на приложение. Пълният списък на термините и техните различни определения е даден в Приложение В. В това Ръководство са избрани нормативни определения за всеки термин, които са възможно най-общо приложими за всички сектори на практика. Използваните термини са изброени в Приложение В и са дадени в удебелен шрифт (Bold) при първа употреба в текста.

3.2 Аналитичната наука обикновено се занимава със състава, така че измерваната величина обикновено е свързана с количеството или пропорцията на анализа в сместа. Това може да бъде изразено по няколко различни начина, включително (например) масова част (фракция), обемна част (фракция), количество вещество (mole) и маса или количество вещество за единица обем. За съжаление няма широко приет общ термин, който да обхваща всички тези понятия. Следователно в това Ръководство терминът „концентрация“, когато е неквалифициран, трябва да се разбира като приложим към някоя от тези различни единици за измерване на пропорция или количество. Когато текстът изисква ограничено тълкуване, „концентрацията“ се квалифицира (например като „концентрация на количество веществото“) или се заменя с по-конкретен термин (например „масова част“).

ЧАСТ 2 – Основни понятия

4 Вземане на проби в процеса на измерване

Фигура 1: Схематична диаграма на процеса на измерване



На фигурата е показан пълен процес на измерване, започващ с първично вземане на проби и завършващ с аналитично определяне. Има много междинни стъпки, като транспортиране и консервиране на проби, не всички, от които винаги присъстват. Всяка стъпка поражда принос към неопределеността на измерването. Настоящото Ръководство се съсредоточава върху етапите на процеса на вземане на проби и **физическа подготовка на пробата** (потъмнените кутии), тъй като последната стъпка е добре обхваната в предишни ръководства [1]. Забележете, че две от стъпките за вземане на проби се провеждат в лабораторията (светло сиво) и често се считат за част от аналитичния процес. За определенията на термините вижте Приложение В.

Обектът на вземане на проба е порция от материал в конкретен момент, която е предназначена да го представлява (и следователно резултатът от измерването на този обект). Обектът на вземане на проба трябва да бъде определен преди изготвянето на плана за вземане на проби. Обектът на вземане на проба може да бъде определен от

наредба, като цяла партида, отделна партида (лот) или част от партида. Ако свойствата и характеристиките (напр. концентрацията на анализ) на материала в определена област или период от време са от интерес и трябва да бъдат известни, тогава това може да се счита за обект на вземане на проба. Когато е необходим съставът на цяла партида (напр. хранителен материал), тогава цялата партида представлява обекта на вземане на проба. Когато в пространството (или времето) се наблюдава промяна в концентрацията (напр. при намиране на „горещи точки“ в замърсен материал), тогава всяко място, където се изисква определяне на концентрацията, ще бъде отделен обект за вземане на проби. Всеки един обект за вземане на проби в крайна сметка ще генерира един докладван резултат от измерване и една неопределеност.

Първичните проби често се състоят от няколко **инкремента**, които се комбинират, за да образуват **съставна проба** преди извършване на измерване. Изисква се да се оцени неопределеността за единичната стойност на измерване, получена за тази съставна проба, включително всички стъпки, свързани с подготовката ѝ. Стойността на тази неопределеност често се влияе от броя на взетите инкременти. Това контрастира със ситуацията, когато няколко различни първични проби (n) се вземат от различни части на обекта за вземане на проби и се измерват отделно. Ако съставът на обекта за вземане на проба се изчисли, като се вземе средната стойност на тези отделни измервания, тогава неопределеността за средната стойност се изчислява, като се използва стандартната грешка на средната стойност ($s/\sqrt{n}$). Това не е същото както когато се дава неопределеност на единичното измерване, чиято оценка е целта на това ръководство.

4.1 Целият процес на измерване (Фигура 1) обикновено започва с вземането на първичната проба от обекта за вземане на проби. Получената проба преминава през една или повече серии от стъпки преди аналитичното определяне. Всички стъпки допринасят за неопределеността на крайния резултат, когато се изисква стойността на анализа (т.е. стойността на **измерената величина** или истинска стойност) да се изрази по отношение на концентрацията на анализа в обекта за вземане на проби. Вече съществуват насоки за оценка на аналитичните етапи на процеса на измерване [1]. Това със сигурност включва избора на пробата за изпитване, химическата обработка, предхождаща измерването и аналитичното определяне, но може да включва и физическата подготовка на лабораторната проба чрез сушене, пресяване, смилане, разделяне и хомогенизиране.

4.2 В обичайната практика всички различни порции от материала във втората колона на Фигура 1 често се определят просто като „проба“. Много е важно да се разграничат ясно в процеса на обсъждане, особено тези, които са разгледани по-специално в това Ръководство (в потъмнените кутии на Фигура 1). Това е разгледано по-подробно в Раздел 5.2.

4.3 Методите, описани в Ръководството помагат да се идентифицира доминиращият източник на неопределеност, който по-скоро се дължи на вземането на проби, а не на химическия анализ, като причините за това не е задължително да се обясняват. Известно е обаче, че хетерогенността в обекта на вземане на проби, независимо от пространството и времето, в много случаи е съществена причина за неопределеност. Необходими са отделни изследвания, за да се охарактеризират променливите, които допринасят за неопределеността. За целите на това Ръководство, хетерогенността в обекта на вземане на проба се разглежда като само една причина за неопределеност на крайното измерване. Това е валидно, каквито и действия да се предприемат за минимизиране на ефектите от хетерогенността чрез прилагане на всеки конкретен протокол за вземане на проби.

5 Неопределеност на измерване

5.1 Дефиниция на неопределеност на измерване

5.1.1 Неопределеност на измерване или измервателна неопределеност (MU), е определена в метрологичната терминология [2] като:

Параметър, присъединен към резултата от измерване, който характеризира дисперсията на стойностите, които могат да бъдат обосновано приписани на измерваната величина.

Определението включва няколко важни характеристики, които са разгледани в следващите параграфи.

5.1.2 „Параметърът“ може да бъде например диапазон, стандартно отклонение, интервал (като доверителен интервал) или полуинтервал ($\pm u$ е изявление за полуинтервал) или друга мярка за дисперсия, като относително стандартно отклонение. Обърнете внимание, че когато MU се изразява като стандартно отклонение, параметърът е известен като „стандартна неопределеност“, обикновено се дава със символа u . Други форми на изразяване са разгледани в Раздел 14.

5.1.3 Неопределеността е „присъединена“ към всеки резултат от измерване. Пълният резултат от измерването обикновено включва посочване за неопределеността под формата $x \pm U$, където x е резултатът от измерването и U е неопределеността. (Символът U има специално значение в това Ръководство; показва „разширена неопределеност“, която ще бъде разгледана по-нататък в Раздел 14). Тази форма на изразяване на резултата е указание за крайния потребител на резултата, че с обоснована доверителна вероятност стойността на измерваната стойност попада в този интервал.

5.1.4 Измерваната величина е конкретна величина, като дължина, маса или концентрация на вещество, която се измерва. Терминът „стойност на измерваната величина“ е тясно свързан с традиционната концепция за „истинска стойност“ в класическата статистическа терминология. От тази алтернативна гледна точка „неопределеността“ в исторически аспект^c се определя като:

Оценка, присъединена към резултат от изпитване, която характеризира интервала от стойности, в който се твърди, че попада истинската стойност.

Тази определение (отнесено към статистическото определение) има предимството, че е по-лесно да се обясни на лицата, вземащи решения, които често разпознават израза „истинска стойност“ като стойност, необходима за тяхното решение. Недостатъкът е, че самата истинска стойност сама по себе си никога не може да бъде известна и това обикновено изисква допълнително обяснение.

5.1.5 Метрологичното определение твърди, че неопределеността изразява „дисперсията на стойностите, които обосновано могат да бъдат приписани на измерваната величина“. Това е особено важна фраза. Тя показва независимо, че неопределеността е свързана с резултат от измерването, посоченият интервал трябва да се разбира като интервал от стойности на измерваната величина. Например, измерваната величина може да бъде общата маса на златото в геоложко находище.

^c ISO 3534-1: 1993 Statistics – Vocabulary and Symbols, International Organization for Standardization, Geneva

Такъв интервал е доста различен от обявяването на **прецизност**, която би описала обхвата на резултатите, които могат да се наблюдават, ако измерването се повтори.

Ако се изисква информация „къде може да бъде стойността на измерваната величина“, определението за неопределеността изрично изисква от изследователя да разгледа *всички* ефекти, които могат да повлияят на резултата от измерването. Тези ефекти очевидно включват причините от случайни изменения за времеви интервал на измерване от едно до друго измерване. Но също така е важно да се вземат предвид източниците на **изместване** (*bias*) по време на експеримента като много често те генерират по-големи ефекти, отколкото се наблюдават при повторно измерване. Това означава, че неопределеността на измерването автоматично изисква интервал, който взема под внимание *както* случайни, *така и* систематични ефекти.

5.1.6 Ако се разгледа прост аналитичен пример на измерване на концентрацията в твърдо вещество, това обикновено включва процедури като екстракция на материала, измерване на масата, обемни преобразования и може би спектрометрично или хроматографско определяне. Повторното измерване ще покаже разсейване на стойностите поради случайни изменения в тези операции. Но всички аналитици знаят, че екстракцията рядко е пълна и за даден материал тази невъзможност за пълна екстракция води до по-нисък резултат. Макар че добрата аналитична практика винаги се опитва да намали подобни ефекти до незначителност, някои измествания ще останат. Тогава, изразявайки неопределеността по отношение на стойността на измерваната величина, аналитикът трябва да вземе под внимание разумната възможност за изместване по такива причини. (Обикновено това се прави, като се взема предвид информация за интервал на аналитичен добив за аналит, получени от анализ на референтни материали или по метода на стандартната добавка.)

5.1.7 Същите съображения се прилагат и в случай на вземане на проби. Добре известно е, че различни проби, взети от насипен материал, често показват реални различия в стойността, което е ясно от повторно измерване. Добре известно е също, че вземането на проби може да бъде изместено, например чрез частично отстраняване на материали, неподходящо времетраене на вземането на проби, когато се наблюдават времеви колебания или чрез ограничения на достъпа. Тези ефекти оказват влияние на връзката между стойността на измерваната величина и резултата, който се получава. Въпреки че добрата практика при вземане на проби има за цел да намали тези ефекти до незначителни, внимателната оценка на неопределеността винаги отчита възможността за остатъчни системни ефекти.

5.1.8 Настоящите указания относно неопределеността на измерването [2] дават яснота, че неопределеността на измерването (Раздел 2.2 от референция [2]) не е предназначена да позволи "голяма грешка" или "груба грешка" (Раздел 3.4.7 от референция [2]). Това би изключило например грешки, възникнали от преписване или грешни протоколи за измерване. Вземането на проби обаче може да доведе до високи нива на неопределеност (напр. 80 % от стойността на концентрацията), просто чрез рутинното прилагане на приет протокол за измерване към силно хетерогенен материал. Дори когато процедурите са привидно правилни, има вероятност от малки разлики в действителните процедури поради неяснотата в протоколите за измерване и незначителните адаптации, които се правят на протоколите в реални ситуации на вземане на проби. Дали тези високи нива на неопределеност водят до неприемливи нива на надеждност в решенията, които се основават на тях, зависи от стриктността на оценката за пригодността за целта (виж Раздел 16).

5.2 Специфициране на измерваната величина

5.2.1 Когато на крайния потребител е представен резултат за концентрация на голяма проба под формата „ $x \pm U$ “, той съвсем естествено ще интерпретира този интервал като обхват от стойности, приписвани на концентрацията в обекта за вземане на проби (напр. партида от материал). В тази гледна точка косвено се подразбира идеята, че измерваната величина е „концентрацията (на анализа) в партидата материал“ и че неопределеността включва всички необходими аспекти за хетерогенност в партидата. За разлика от това, аналитикът може да има пред вид „концентрацията в анализираната лабораторна проба“, като косвено се изключва разликата между лабораторните проби. Очевидно е, че едната гледна точка включва ефектите от вземането на проби, докато другата не. Ефектът върху неопределеността може, разбира се, да бъде твърде значителен. В метрологичен аспект това разграничение възниква, защото в двата случая се разглеждат различни измервани величини. Единият разглежда „концентрация в обекта за вземане на проби“, а другият „концентрация в лабораторната проба“. Друг пример може да бъде „концентрация на замърсител на изхода на фабрика по време на вземане на проба“ в сравнение със „средната концентрация на замърсители за една година“.

5.2.2 Тези неясноти в тълкуването могат да бъдат избегнати само чрез внимателно уточняване на измерваната величина. Необходимо е ясно да се посочи измерваната величина (маса, дължина, концентрация и т. н.). Не по-малко важно е да се изясни обхватът на измерването, като се включи информация за фактори като време, местоположение или популация, за които се приема, че резултатът от измерването се прилага. По-долу са разгледани някои конкретни случаи на спецификация на измервани величини и тяхното значение за оценка на неопределеността.

Никога не е възможно да се избегнат всички неясноти при прилагането на формулировки в протокола за вземане на проби.

5.2.3 Когато съставна проба се взема чрез комбинация от няколко инкремента от обекта за вземане на проби и се анализира като единична първична проба, това единично определяне на концентрацията на анализа дава оценка на стойността на измерваната величина (т.е. средния състав на обекта за вземане на проби), както е разгледано накратко в Раздел 4. Неопределеността на тази единствена стойност отразява неопределеността при оценката на стойността на измерваната величина. Различна е ситуацията, ако са взети няколко независими първични проби от обекта за вземане на проби, всяка е анализирана поотделно и е изчислена средна стойност, тази средна стойност също ще бъде оценка на стойността на измерваната величина. Неопределеността обаче няма да бъде тази на измерването (изразена като стандартно отклонение, s), а стандартната грешка на средната стойност (изразена като $s/\sqrt{n}$). Понататък тази неопределеност на средната стойност може да бъде намалена чрез вземане на повече първични проби^d, докато неопределеността на измерването не може да се намали по този начин.

5.3 Грешка, прецизност и неопределеност

5.3.1 Неопределеността е свързана с други понятия като точност, грешка, надеждност, изместване и прецизност. Други указания разглеждат по-подробно връзката между тях [1,2]. Въпреки това си струва да повторим някои от важните разлики:

^d Приема се, че пробите са взети случайно и са независими, както и, че изместването е нула.

- Неопределеността е интервал от стойности, които се приписват на измерваната величина въз основа на резултата от измерването и други известни ефекти, докато грешката се определя като разлика между единичен резултат и „истинска (или референтна) стойност“. „Изместването“ може да се разглежда като средна грешка.
- Неопределеността включва приноси от всички ефекти, които могат да повлияят на даден резултат (т.е. както случайни, така и систематични грешки); прецизността включва само ефектите, които се променят по време на наблюденията (т.е. само някои случайни грешки).
- Неопределеността е валидна за правилното прилагане на процедурите за измерване и вземане на проби, но както е отбелязано в Раздел 5.1.8, не е предвидено да взема под внимание груба грешка на оператора.

5.4 Вземането на проби и физическата подготовка като източници на неопределеност на измерване

5.4.1 Актът на вземане на проба внася неопределеност в отчетения резултат от измерването, в случаите когато обекта на измерването се дефинира по отношение на концентрацията на анализа в обекта за вземане на проби, а не просто в лабораторната проба.

5.4.2 Протоколите за вземане на проби никога не са перфектни, тъй като те никога не могат да опишат действията, изисквани от пробовземача за всяко възможно отклонение, което може да възникне в реалната обстановка, в която се извършва вземането на проби. Местоположението в пространството (или времето) за вземане на проба рядко се определя точно (например до най-малкия милиметър или секунда). Пробовземачът трябва да взема решения (в идеалния случай по обективни критерии), но тъй като хетерогенността е неизбежна (в пространството или времето), такива решения ще повлияят на оценената концентрация. Оценката на тези източници на неопределеност е важна при проектирането и прилагането на методи за оценка на неопределеността. Когато се вземат **дублиращи проби**, напр. вземането им точно от *същото* място и по *същото* време може да не отразява неопределеността на измерването, която наистина съществува. Това ще бъде разгледано по-нататък в описанието на методите за оценка (Раздели от 6 до 10) и в различните реални примери (Приложение А).

5.4.3 Хетерогенността винаги е източник на неопределеност. Ако обектът за вземане на проби е напълно хомогенен, тогава този принос би бил нулев, но почти всички материали са хетерогенни до известна степен в някакъв мащаб. Ако порцията за изпитване е няколко части от микрограма, тогава почти целият материал ще бъде хетерогенен и етапът на вземане на проби ще внесе принос към неопределеността при измерването на концентрацията на анализа. Хетерогенността може да се определи количествено в отделен експеримент, но ако целта е да се оцени концентрацията на анализа в по-големия обект за вземане на проби, тогава тази хетерогенност е само една от причините за неопределеността на измерването (както е разгледано в Раздели 4.3 и 5.6).

5.4.4 Подобни аргументи могат да бъдат изведени за неопределеността, която възниква в процесите на физическа подготовка (например транспортиране, консервиране, раздробяване, разделяне, сушене, пресяване, хомогенизиране), които се случват след акта на вземане на проби и преди всяка химическа обработка на пробата за изпитване (Фигура 1). Всяка стъпка може да внесе грешки от редица дейности, като загуба на анализ, загуба на фини частици или замърсявания от оборудването или

влияния на предишни проби. Използваните методи и обучението имат за цел да намалят тези грешки до минимум. Освен това обаче са необходими процедури за оценка на неопределеността за всички тези стъпки, когато се прилагат на практика, за да се присъединят към крайната стойност на измерване.

5.5 Източници на неопределеност

5.5.1 Неопределеността възниква от различни източници и те са категоризират по различни начини. Например, Ръководството за неопределеност на Eurachem идентифицира осем основни категории източници, които са важни за оценката на неопределеността [1], първите две, от които са свързани с вземане на проби и подготовка на проби. Отделни влияния, идентифицирани в тези две категории, са показани в Таблица 1. Моделният подход може да използва тези ефекти като основа за математически модел. Алтернативно, теорията на за вземане на проби идентифицира осем различни източника на грешка при вземане на проби (Таблица 2); всеки от тях може да бъде намален до различни причинно-следствени фактори, които от своя страна могат да бъдат използвани в различни подходи за моделиране. Друг алтернативен подход е да се разгледат всички стъпки в процеса на измерване (Фигура 1) като източници на неопределеност, които допринасят за неопределеността на крайното измерване. В това Ръководство най-простият модел на изследване разглежда неопределеността като произтичаща от четири класа ефекти (Таблица 3), а класовете се разглеждат като източници на неопределеност в прост статистически модел; това е в съответствие с групирането на източници на неопределеност, изрично препоръчно в референция [1]. В най-простата си форма тази категоризация може да бъде сведена до две категории: „**неопределеност от вземане на проби**“ и „аналитична неопределеност“.

5.5.2 Важната особеност на всяка от тези различни класификации е, че всяка от тях има за цел да гарантира, че независимо дали са групирани и оценени, практически всички важни ефекти са взети под внимание при оценката на неопределеността. Докато това изискване е изпълнено, всяка схема за категоризация може да се прилага за оценка на неопределеността. Схемите за категоризация, изброени в Таблица 2 и Таблица 3, обхващат практически всички важни ефекти.

5.5.3 Всяка различна категоризация на източниците обикновено води до различен модел на изследване и много често до коренно различни методи за оценка на приносите към неопределеността. Това води до съществено независими оценки на неопределеността чрез различни подходи. Както е отбелязано в други референции [5], значително различните оценки на неопределеността за една и съща система предполагат, че поне една методология на изследване е грешна. Това формира основата за проверка на валидността на подхода. Ето защо, когато е приложимо се препоръчва сравнението на оценките на неопределеността, произтичащи от независимите подходи за оценка, като това е средство за валидиране на отделните оценки и за валидността на различните подходи.

5.6 Хетерогенността като източник на неопределеност

5.6.1 Понастоящем IUPAC определя както хомогенността, така и хетерогенността като „Степента, до която свойство или съставна част са равномерно разпределени в количество материал.“ ([9] виж Приложение В за определения). Така дефинирана, хетерогенността е сред най-важните фактори, допринасящи за неопределеността, свързана с вземането на проби. Инкрементите от различни местоположения в обекта за вземане на проби ще имат различни концентрации на анализа в хетерогенен материал и ще има разлика в концентрацията на анализа от проба до проба - обикновено видима като принос към наблюдаваното изменение на резултатите. По принцип точна

зависимост на концентрацията от местоположението не е известна, така че не може да се направи корекция. Това води до неопределеност на даден резултат или на средната стойност от такива резултати.

5.6.2 IUPAC отбелязва като допълнение към горното определение [9], че „Степента на хетерогенност (противоположната на хомогенност) е определящият фактор за грешката от вземане на проби“. Бележката е добра индикация за значението на хетерогенността при вземане на проби. Има и други източници на грешки и неопределеност в общата дейност по вземане на проби; например, кръстосано замърсяване и непълна стабилизация на пробите, всяка от които може да доведе до (неизвестно) изместване или допълнителна дисперсия. Все пак хетерогенността и нейните ефекти – такива като случайна дисперсия и изместване при избора на проби - остават най-големият проблем за правилно управление на вземането на проби и като цяло са най-значимият източник на неопределеност.

5.6.3 Понякога за материал, който се състои от частици от различни материали, се използва алтернативно определение за хомогенност и той никога не може да бъде „хомогенен“ в смисъла, дефиниран от IUPAC. В този контекст, смес, в която вероятността за избор на различни видове частици е постоянна за обекта на вземане на проби, може да бъде наречена „хомогенна“, което означава, че очакваната концентрация би била една и съща в пробата, взета от която и да точка на материала. Дори и тук обаче трябва да се признае, че природата на материала води до дисперсия от проба до проба поради малко по-различен състав на действително взетите инкременти; хетерогенността, както е дефинирана от IUPAC, все още има ефект при тези обстоятелства и следователно все още има принос към неопределеността.

5.7 Различия в неопределеността по отношение на концентрационното ниво

Преди да се изчисли неопределеността, свързана с вземане на проби, както е описано в Раздел 6, трябва да се вземе предвид изменението на неопределеността по отношение на концентрационното ниво. Ако обхватът на концентрация е широк, неопределеността (изразена в измерителни единици за концентрация) може да се увеличи с нарастване на концентрацията и за предпочитане е изчисленията се извършват с логаритмично преобразувани данни. Изразяването на неопределеността в относителни единици не е подходящо, когато концентрацията на анализа е в рамките на фактор десет от границата на откриване. Когато има голям брой дублирани измервания (напр. > 50), може да е възможно да се използва модел на неопределеността от вземане на проби като функция от концентрацията [1, 2, 3]. В Примери от A1 и A4 концентрационният обхват е тесен и изчисленията се извършват по отношение на данните в концентрационни единици, т.е. не се извършва логаритмично преобразуване на данните. В Пример A2 неопределеността е изчислена като се използват данни както в концентрационни единици, така и след логаритмична трансформация (log-transformation) и резултатите се сравняват. В Пример A3 изчисленията се извършват в абсолютни единици, а в Пример A5 - в относителни единици, т.е. като проценти. В действителност често е трудно да се разбере дали и как неопределеността се променя в зависимост от концентрацията и съответно кой метод за оценка е най-подходящ.

Таблица 1: Някои източници на неопределеност при вземане на проби и подготовка на проби, адаптирани от референция [1]

Вземане на проба	Подготовка на проба
- Хетерогенност (или нехомогенност) - Ефекти от специфична стратегия за вземане на проби (напр. случайно, стратифицирано случайно, пропорционално и т.н. вземане на проби) - Ефекти от преместване на насипни среди (специално избора по отношение на плътност) - Физическо състояние на изходната проба (твърдо, течено, газ) - Ефекти от температура и налягане - Ефекти от процеса на вземане на проби върху състава (напр. различна абсорбция в системата за вземане на проби) - Транспортиране и консервиране на пробата	- Хомогенизация и/или ефекти от вземане на под-проби - Сушене - Смилане - Разтваряне - Екстракция - Замърсяване - Дериватизация (химични ефекти) - Грешки от разреждане - (Пре-) Концентрация - Ефекти, дължащи се на формата

Таблица 2: Източници на неопределеност при вземане на проби в съответствие с теорията за вземане на проби*

Източник	Описание
Фундаментална грешка от вземане на проби (FSE)	Резултат от структурната хетерогенност (частиците са химически или физически различни)
Грешка от групиране и разделяне (GSE)	Резултат от разпределението на хетерогенността
Грешка от избор на точка в широк диапазон (PSE ₁)	Тенденции в пространството или във времето
Грешка от периодичен избор на точка (PSE ₂)	Периодични нива в пространството или времето
Грешка от определяне на инкремента (IDE)	Определяне на коректната проба, която се взема. Отчитат се обемните граници на правилното устройство за вземане на проби
Грешка от екстракция на инкремента (IXE)	Отстраняване на пробата, която е обект на вземане. Имат се предвид формата на режещите ръбове на устройството за вземане на проби
Грешка от инкремента и подготовката на пробата (IPE)	<i>Замърсяване</i> (външен материал в пробата): <i>Загуби</i> (адсорбция, кондензация, утаяване и др.): <i>Промяна на химичния състав</i> (консервиране): <i>Промяна на физическия състав</i> (агломерация, разрушаване на частици, влага и т.н.): ** Неволни грешки (смесени номера на пробите, липса на знания, небрежност): ** Умишлени грешки (отлагане на златни руди, умишлени грешки при определяне на инкрементите, фалшификация и т.н.)
Грешка от статистически тегла (SWE)	Резултат от грешки при определянето на теглата на различни части от неравномерна съставна проба

*Класификацията следва тази на GY [13] и други (разгледани по-нататък в Раздел 10).

** Изключени като груби грешки от оценките на неопределеността [2].

Таблица 3: Приноси към неопределеността при емпиричния подход

Процес	Класифициране на ефектите*	
	Случайни (прецизност)	Систематични (изместване)
Анализ	Аналитична дисперсия (комбиниран принос от случайни ефекти)	Аналитично изместване (комбиниран ефект от източници на изместване)
Вземане на проби	Дисперсия при вземане на проби (основно, дължаща се на хетереогенността и разлики от оператора)	Изместване от вземане на проби (комбиниран ефект от изместване при избор, изместване, дължащо си на оператора и т.н.)

* Разграничаването на случайни от систематични ефекти може да зависи от конкретния случай. Систематичен ефект при измервания в една организация (например аналитични измествания) също може да се счита за случаен ефект, когато се разглежда в контекста на консенсусната стойност от изпитване за пригодност между организации.

ЧАСТ 3 – Оценяване на неопределеност от измерване, включващо вземане на проби

6 Подходи за оценяване на неопределеност

6.1 Има два широко възприети подхода за оценка на неопределеността. Един от тях, описан като "емпиричен", "експериментален", "ретроспективен" или "отгоре-надолу", използва в известна степен повторение на цялата процедура за измерване, за да даде директна оценка на неопределеността за крайния резултат от измерването. Този подход в това Ръководство се нарича „емпиричен“. Вторият, различно описан като „моделен“, „теоретичен“, „предсказуем“ или „отдолу-нагоре“, има за цел да определи количествено всички източници на неопределеност поотделно и след това използва модел за комбинирането им. Той съответно е наречен „моделен“ подход. Тези подходи не са взаимно изключващи се. Емпиричният метод може да бъде адаптиран за оценка на приноса към неопределеността от един или повече ефекти или класове от ефекти. И двата подхода могат да бъдат полезно използвани заедно за изследване на една и съща измервателна система, ако е необходимо. Приложимостта на двата подхода се различава между различните материали, които са обект на вземане на проби.

6.2 Подходът, използван в това Ръководство, е да се опише подробно емпиричния подход, който има най-голямо приложение за широк обхват от измервателни системи и приложения (напр. газообразни, течни и твърди материали). Моделните подходи са описани за конкретни ситуации, за които се прилагат (напр. твърди частици). Дадени са и съвети как може да се използва комбинация от тези различни подходи за даване на по-надеждни и икономически ефективни оценки на неопределеността в редица измервателни системи. Този двоен подход има за цел да даде възможност на потребителя на Ръководството да избере най-подходящия метод за оценка на неопределеността за неговата конкретна ситуация. (Раздел 1 предоставя насоки за избора на подхода.)

6.3 Референция [5] отбелязва, че моделните подходи и типът на емпиричното изследване, използвано в съвместно изпитване, са двете крайности на прилаганите подходи.

Обърнете внимание обаче, че наблюдаваната повторямост или някаква друга оценка на прецизността много често се приема като отделен принос към неопределеността, дори и в подхода на GUM. По същия начин, индивидуалните ефекти обикновено се проверяват най-малко за значимост или количествено се определят преди да се оцени възпроизводимостта. Следователно практическата оценка на неопределеността често използва някои елементи от двете крайности.

Позовавайки се на която и да е крайност, е важно да се знае, че това са крайности и че много практически оценки включват елементи от двата подхода.

6.4 Общата цел на всеки подход е да се получи достатъчно надеждна оценка на общата неопределеност на измерването. При това не е задължително да се изисква количествено да се определят всички отделни източници на неопределеност, а само да се оцени комбинирания ефект. Ако обаче се установи, че общото ниво на неопределеност е неприемливо (т.е. измерванията не са подходящи за предвидената употреба), трябва да се предприемат действия за намаляване на неопределеността. Алтернативно, неопределеността може да бъде ненужно малка, в този случай може да има основание

за увеличаване на аналитичната неопределеност и по този начин да се намалят разходите за анализ. Методите за модифициране на неопределеността са разгледани в Приложение Е. На този етап обаче е от съществено значение да има информация коя обща част от процедурата за измерване има доминиращ принос към общата неопределеност и при необходимост може да се оценят индивидуалните ефекти. Предимството на подробното предварително изследване е, че тази информация вече е налична; недостатъкът е, че е скъпо да се получи и може да се окаже ненужно, ако неопределеността е приемлива. Съответно при планиране трябва да се отчита до каква степен се изискват детайли при оценката на неопределеността, като се взема предвид вероятността да се изисква подробна информация за по-нататъшни изследвания.

7 Измервана величина

7.1 В следващото обсъждане се приема, че измерваната величина е средна стойност, представляваща състава на целия обект за вземане на проби и че измерваната величина трябва да бъде оценена в процеса на вземане на проби и анализ. Това се отнася до спецификацията на измерваната величина (Раздел 5.2) и определянето на обекта за вземане на проби (раздел 4.1).

8 Общи насоки при изследвания за оценка на неопределеността от вземане на проби

8.1 Аналитичната работа трябва да се извършва при въведена подходяща система за качество, включваща валидирани аналитични методи, изпитвания за пригодност, вътрешен контрол на качеството и външна оценка, когато е подходящо. Процедурите за валидиране трябва да обхващат всички стъпки, които обикновено се извършват в лабораторията (вкл. всяко вземане на под-проба от пробите за изпитване) и трябва да включват проверки на измествания, като се използват сертифицирани референтни материали или други методи, за оценка на аналитичните измествания [14]. Обърнете внимание, че методите за оценка на неопределеността, описани в това Ръководство, могат да се прилагат и за оценка на неопределеността, свързана с вземането на под-проби.

8.2 Лабораториите, извършващи химичния анализ, трябва да отчитат оценките за концентрацията точно както са установени; по-специално, стойностите не трябва да бъдат цензурирани, непълни или отчитани като „по-малко от“ границата за отчитане, независимо дали е под границата на откриване (LOD) или под нулата. Ако не се докладват наблюдения с отрицателни стойности или такива под LOD, това води до подценяване на неопределеността.

9 Емпиричен подход

9.1 Преглед

9.1.1 Емпиричният („отгоре – надолу“) подход има за цел да получи надеждна оценка на неопределеността, без да е задължително да се познават всички източници поотделно. Тя разчита на общите оценки на прецизността от вътрешни или изпитвания между организации. Възможно е да се опишат главните типове източници, като случайни или систематични ефекти, и да се подразделят на такива, произтичащи от процеса на вземане на проби или от аналитичния процес. Оценките за степента на всеки от тези ефекти могат да бъдат направени отделно на база на характеристиките на

методите за измерване, като например **прецизност от вземане на проби** (за случайни ефекти, произтичащи от вземане на проби) или аналитично изместване (за систематични ефекти, произтичащи от химичния анализ). Тези оценки могат да бъдат комбинирани, за да се направи оценка на неопределеността на резултата от измерването. Този подход е илюстриран подробно в Примери A1, A2, A3 и A4.

9.2 Източници на неопределеност

9.2.1 Възможно е да се разгледа неопределеността на измерванията, дължаща се на четири основни източници на грешки. Тези четири източници са случайните грешки, произтичащи от методите както за вземане на проби, така и за анализа, а също и систематичните грешки, присъщи на тези методи. Тези грешки традиционно се определят количествено като прецизност от вземане на проби, аналитична прецизност, изместване в процеса на вземане на проби и аналитичното изместване (Таблица 4). Ако грешките от тези четири източници са количествено определени, поотделно или в комбинации, е възможно да се оцени неопределеността на измерванията, които тези методи генерират. Методите за оценка на три от четирите грешки са добре установени. Прецизността от вземане на проби и аналитичното определяне в условия на повторяемост може да се оцени чрез дублиране на част (напр. 10 %) от пробите и анализите. Могат да се добавят и други приноси към аналитичната неопределеност, като дисперсии между различни дни и аналитичните измествания. Тези допълнителни приноси трябва да се оценяват отделно. Например, изменението от ден за ден трябва да бъде определено по време на валидирането на аналитичния метод. Аналитичните измествания могат да бъдат оценени чрез измерване на адекватни сертифицирани референтни материали, приемайки, че това изместване е присъстващото за изпитвания материал или като се вземе директно от данните от валидирането на аналитичния метод.

9.2.2 Процедурите за оценка на изместването от вземане на проби включват използването на **референтен обект за вземане на проби** [15, 16] (обект за вземане на проби, еквивалентен на референтен материал). Като алтернатива се използват измервания от изпитвания за вземане на проби между организации, при които неотчетено изместване от вземане на проби, потенциално въведено от всеки участник, е включено в оценката на неопределеността въз основа на общата дисперсия [17] (Раздел 9.5). Въпреки, че някои от компонентите на неопределеност, свързани със систематичните ефекти, могат да бъдат трудни за оценка, може да е излишно да се прави това, ако има надеждни доказателства, че систематичните ефекти са малки и са под добър контрол. Такива доказателства могат да бъдат качествени, както на база на предварително познаване на химичната или физична природа на обекта за вземане на проби, или количествени, като например информация от предварителни измервания на пълни партии. (Виж Примери A3 и A4, Приложение A.)

Таблица 4: Оценяване на приносите към неопределеността при емпиричния подход

Процес	Класификация на ефектите	
	Случайни	Систематични (изместване)
Анализ	Дублиращи анализи, даващи оценка на прецизност в условия на повторяемост	Напр. данни от валидиране или CRM

Вземане на проби	Дублирано вземане на проби	Референтни обекти за вземане на проби, изпитвания за вземане на проби между-организации
-------------------------	----------------------------	---

Четири класа от ефекти, които допринасят към неопределеността на измерване и методи за тяхната оценка.

9.3 Статистически модел за емпирична оценка на неопределеността

За да се проектират експериментални методи за оценка на неопределеността, използвайки емпиричния подход, е необходимо да има статистически модел, описващ връзката между измерените и истинските стойности на концентрацията на анализа. Този модел на случайни ефекти отчита единично измерване на концентрацията на анализа (x) в една проба (съставна или единична) от една конкретен обект за вземане на проби:

$$x = X_{\text{true}} + \varepsilon_{\text{sampling}} + \varepsilon_{\text{analytical}}$$

където X_{true} е истинската стойност на концентрацията на анализа (независимо от изразяването) в обекта за вземане на проби (т.е. еквивалентна на стойността на измерваната величина). Общата грешка, дължаща се на вземане на проби е $\varepsilon_{\text{sampling}}$, а общата аналитична грешка е $\varepsilon_{\text{analytical}}$

При изследване на единичен обект за вземане на проби, ако източниците на дисперсии са независими, дисперсията от измерване σ_{meas}^2 е:

$$\sigma_{\text{meas}}^2 = \sigma_{\text{sampling}}^2 + \sigma_{\text{analytical}}^2$$

където $\sigma_{\text{sampling}}^2$ е дисперсията между пробите на един обект за вземане на проби (основно дължаща се на хетереогенността на анализа), а $\sigma_{\text{analytical}}^2$ е дисперсията между анализите на една проба.

Ако са използвани статистическите оценки на дисперсиите (s^2) приблизително за оценка на тези параметри се получава:

$$s_{\text{meas}}^2 = s_{\text{sampling}}^2 + s_{\text{analytical}}^2$$

Стандартната неопределеност (u) може да се оцени като се използва s_{meas} , което се дава чрез:

$$u = s_{\text{meas}} = \sqrt{s_{\text{sampling}}^2 + s_{\text{analytical}}^2} \quad \text{Уравнение 1}$$

Дисперсията, дължаща се на физическата подготовка на пробата, може да бъде включена в дисперсията от вземане на проби или да бъде изразена като отделен принос, ако е необходимо.

Тъй като $s_{\text{analytical}}$, както съгласно емпиричния подход, е само компонент от повтораемост, аналитичната неопределеност, s_{meas} , може да се окаже, че е подценена. Това е разгледано по-нататък в раздел 9.4.4.

При изследване на няколко обекта за вземане на проби, което се препоръчва за оценка на неопределеността, дължаща се на вземане на проби (Раздел 9.4.2), моделът трябва да бъде разширен до:

$$x = X_{\text{true}} + \varepsilon_{\text{target}} + \varepsilon_{\text{sampling}} + \varepsilon_{\text{analytical}}$$

Където допълнителният член $\varepsilon_{\text{target}}$ представлява вариацията на концентрацията между обектите за вземане на проби и има дисперсия $\sigma_{\text{between-target}}^2$. С прилагане на подходящ пакет ANOVA се получават оценките на дисперсиите $\sigma_{\text{between-target}}^2$, $\sigma_{\text{sampling}}^2$ и $\sigma_{\text{analytical}}^2$, и неопределеността се оценява по същия начин като се използва Уравнение 1.

Общата дисперсия σ_{total}^2 , която се получава

$$\sigma_{\text{total}}^2 = \sigma_{\text{between-target}}^2 + \sigma_{\text{sampling}}^2 + \sigma_{\text{analytical}}^2$$

е също полезен параметър за оценяване на пригодността за целта; това е разгледано по-нататък в Раздел 16.2. За практически цели дисперсиите на популацията се заменят с техните оценки s^2 , за да се получи:

$$s_{\text{total}}^2 = s_{\text{between-target}}^2 + s_{\text{sampling}}^2 + s_{\text{analytical}}^2$$

Уравнение 2

9.4 Емпирична оценка на неопределеността

9.4.1 Четири типа методи са приложими за оценката на неопределеността чрез емпиричния подход (Таблица 5). Петият вариографски метод е описан накратко в Раздел 9.6. Основният метод, описан по-нататък в това Ръководство, е „Метода на дублиране“ (# 1). Ако един пробовземач използва няколко протокола за вземане на проби в Метод #2, може да бъде открито всяко изместване между протоколите. Ако няколко пробовземача прилагат един и същ протокол (Метод #3, който е еквивалентен на съвместно изпитване при вземане на проби (CTS) или изпитване за работните характеристики на метода), тогава изместването между различните пробовземачи може да бъде открито и да се включи в оценката на неопределеността. Ако група пробовземачи прилагат различни протоколи, които са избрани като най-подходящи за заявения обект, на база на професионално мнение (Метод #4, който е еквивалентен на изпитване за пригодност за вземане на проби - SPT), тогава всяко изместване при вземане на проби, дължащо се на различието между протоколите за вземане на проби или между пробовземачите, може да бъде открито и включено в оценката на неопределеността. В референция [17] е описан работещ пример за този подход, но само за единичен кръг на SPT.

Таблица 5: Четири емпирични метода за оценяване на комбинираната неопределеност, вкл. тази от вземане на проби

Метод #	Описание на метода	Пробовземачи (персонал)	Протоколи	Оценявани компоненти			
				Вземане на проби		Аналитични	
				Прецизност	Изместване	Прецизност	Изместване
1	Дублиращи проби	Един	Един	Да	Не	Да ³	Не ¹
2	Протоколи	Един	Различни	Между протоколите		Да ³	Не ¹
3	CTS	Група	Един	Между пробовземачите		Да	Да ²

4	SPT	Група	Различни	Между протоколите + между пробовземачите	Да	Да ²
---	-----	-------	----------	--	----	-----------------

¹Информация за аналитичното изместване може да се получи чрез включване на сертифицирани референтни материали в аналитичното изпитване (виж Пример А2, Приложение А).

²Аналитичното изместване е частично или изцяло включено в съвместни изследвания, в които участват повече лаборатории.

³В тези подходи, прецизността е оценена в условия на повтораемост

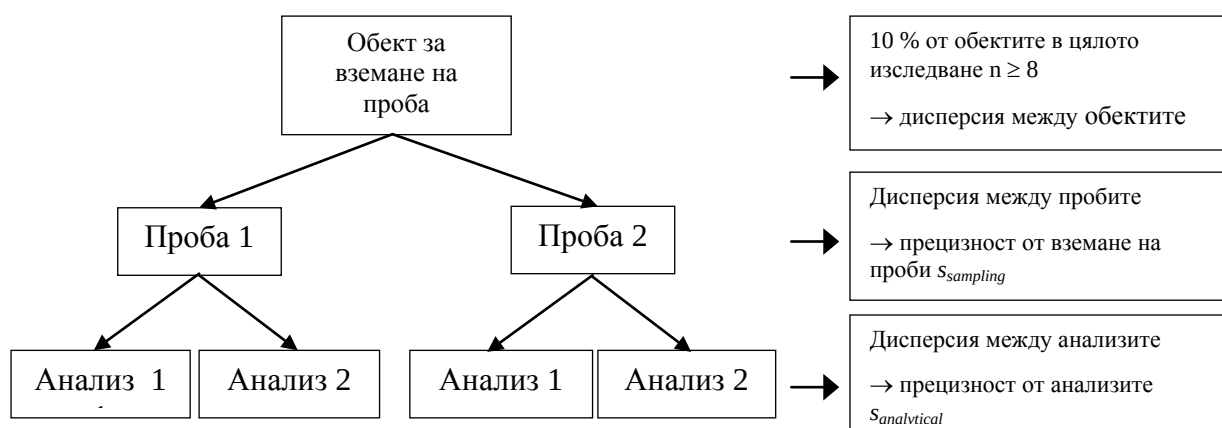
9.4.2 Дублиращият метод е най-простият и вероятно най-икономически ефективен от четирите метода, описани в Таблица 5. Той се основава на един пробовземач, дублиращ малка част (напр. 10 %, но не по-малко от осем обекта) от първичните проби^е [18, 19]. В идеалния случай дублиращите проби са взети от поне осем обекта за вземане на проби, избрани произволно, за да представят типичния състав на такива обекти. Ако съществува само един обект, от него могат да бъдат взети всичките осем дублиращи проби, но оценката на неопределеността ще бъде приложима само за този обект. Дублиращите проби се вземат чрез повтаряне на един и същ номинален протокол за вземане на проби, с допустими вариации, които отразяват двусмислието в протокола за вземане на проби и ефекта от малката мащабна хетерогенност на интересувания ни аналит при прилагането на този протокол. Например, за „W-образен“ модел за събиране на съставна проба от парцел с марули, първата начална точка и ориентацията на „W“ са променени за дублираната проба; за модел „мрежа“ отново се променят началната точка и ориентацията (Пример А1, Приложение А). Дублиращите се проби се получават с помощта на един протокол за вземане на проби и от един човек (пробовземач). И двете от дублираните проби подлежат на физическа подготовка, което води до две отделни проби за изпитване. Дублираните порции за изпитване се вземат от двете проби за изпитване и се анализират два пъти (т.е. дублиран химичен анализ). Тази система от дублирани взети проби и химичен анализ на двете проби е известна като „балансиран дизайн“ (Фигура 2). Обърнете внимание, че дублиращият метод не включва принос от изместване за вземане на проби, който трябва да се приеме, че или е незначителен, или се изчислява отделно, като се използват, например, множество пробовземачи, множество протоколи и/или изпитвания за вземане на проби между организации, както при останалите три метода.

Забележка 1: Въпреки че „дублиращият метод“ обикновено е описан по отношение на един пробовземач и протокол, един и същ модел може да се използва с различни пробовземачи за включване на приноса „между оператори“ към неопределеността (еквивалентен на Метод #3).

Забележка 2: По-ефективен по отношение на разходите е "небалансирания" модел, при който се извършва дублиращ анализ само на една от двете проби, например на Проба 1 от Фиг. 2. При него има същия брой дублиращи проби, както при балансирания модел, но аналитичните измервания са на половина. Това намалява допълнителните разходи за прилагане на този метод към същия брой обекти с 33 % ([20] Приложение D).

^е Може да се използват по-голям брой повторни измервания, но дублирането обикновено е най-ефективната форма на повторения при изследване на вземане на проби. По-добре е да се вземат дублиращи проби от 12 обекта, отколкото напр. да се вземат трикратни проби от осем обекта, дори всяка оценка на неопределеността от вземане на проби ($s_{sampling}$) да има по-ниска стандартна грешка, оценката се основава на по-малка част от цялата популация на обектите за вземане на проби и следователно е по-малко представителна. Минималният брой от осем дублирани вземания на проби/ измервания е необходим за осигуряване на достатъчно надеждни оценки на неопределеността [19].

Фигура 2: Балансиран модел



Балансиран експериментален модел за емпирична оценка на неопределеността (т.нар. двустепенен гнездови модел), използващ „метод на дублиране“. Премахване на *Анализ 2* на *Проба 2* може да доведе до икономически по-изгоден небалансиран модел [Фиг. D2 (b)], разгледано в Забележка 2 по-горе.

9.4.3 Порциите за изпитване се подлагат на химичен анализ анонимно чрез прилагане на подходящ аналитичен метод в условия на повторяемост (например разпределени на случаен принцип в аналитична партида). Ако оценките на неопределеността на измерваната стойност на аналитичната порция са направени независимо от лабораторията, това ще бъде полезно за сравнение с оценките, направени по този метод, или за отделно включване в бюджета на неопределеността, ако се изисква [21]. Дисперсията, дължаща се на физическата подготовка на пробата, може да бъде включена в дисперсията, дължаща се на вземането на проби чрез независима подготовка на всяка от дублиращите проби. Алтернативно, тази дисперсия може да бъде оценена отделно чрез добавяне на допълнително ниво на дублирания в експерименталния модел (Приложение D).

9.4.4 Балансираният модел, който е предложен, дава само стандартно отклонение в условия на повторяемост на аналитичните измервания. За да се оцени другата част от аналитичната неопределеност, трябва да се вземат предвид други източници на неопределеност, включително дисперсии между различни дни и потенциално аналитично изместване. Ограниченията на този подход и работещ пример са дадени в Раздел 6 от Пример A2. Едната алтернатива е да се поискат от лабораторията, данни за повторяемост и неопределеност на измерването и след това да се провери дали повторяемостта, получена в това изследване, е подобна на тази, заявена от лабораторията. Ако това е случаят, може да се използва неопределеността на измерване, дадена от лабораторията, като u (аналитична) (обикновено $U/2$). Когато наблюдаваната повторяемост се различава значително от оценката на неопределеността на измерванията в лабораторията, обикновено е разумно да се използва по-голямата от двете. Втората алтернатива е да се използва оценката на аналитичните измествания, получени чрез използване на адекватни сертифицирани референтни материали, съдържащи се в аналитичната партида. Тази оценка на изместването може след това да се комбинира с повторяемостта, за да се получи неопределеността от измерване [1,22].

9.5 Изчисляване на неопределеност и нейните компоненти

9.5.1 Случайният компонент на неопределеността може да бъде оценен чрез прилагане на анализ на дисперсиите (ANOVA)^f или интервални изчисления^g към измерванията на концентрацията на дублираните проби. Оценката се основава на модела, описан в Раздел 9.3, приложен към какъвто и да е протокол за измерване, който се използва (с неговия определен брой инкременти и аналитични повторения). Както изчисленията с ANOVA, така и интервалните изчисления могат да се използват за изчисления в концентрационни единици. Когато стандартното отклонение е приблизително пропорционално на концентрацията или относителната неопределеност е по-голяма от 20 %, изчисленията трябва да се извършват след логаритмична трансформация (log-трансформация) на данните. Вижте допълнително Раздел 5.7 относно изменението на стандартното отклонение спрямо концентрацията.

9.5.2 Стойностите на s_{sampling} и $s_{\text{analytical}}$, получени с ANOVA са оценки съответно за прецизност от вземане на проби и респективно прецизност на аналитичното определение. Случайният компонент на неопределеността на измерването се изчислява чрез комбинацията от тези две оценки (Уравнение 1). Разширената неопределеност за приблизително 95 % доверителна вероятност, изисква тази стойност да се умножи по множител на покритие 2. Разширената неопределеност (U) тогава се изчислява, като се използва

$$U = 2s_{\text{meas}} \quad \text{Уравнение 3}$$

U може също да се изрази като относителна по отношение на отчетената стойност x и да се изрази в проценти като относителна разширена неопределеност U' :

$$U' = 100 \frac{2s_{\text{meas}}}{x} \% \quad \text{Уравнение 4}$$

Относителната неопределеност е по-широко приложима от стандартната неопределеност, тъй като не се променя съществено като функция от стойността на концентрацията за стойности значително над границата на аналитичното откриване (> 10 пъти). Други множители на покритие могат да бъдат избрани според приложението. Подобряването на тази оценка на неопределеността, за да се включи систематичната грешка от химичния анализ, се разглежда в Пример A2, Приложение A.

Относителната разширена неопределеност само само от вземане на проби или от анализ може да се изрази по подобен начин като

$$U'_{\text{sampling}} = 100 \frac{2s_{\text{sampling}}}{x} \%,$$

и

^f есто има една малка пропорция (напр. <10 %) от стойности „бегълци“ в честотните разпределения на дисперсията, получена при анализ вътре пробите и между-пробите. Това изисква използването на някакъв метод за претегляне на ефектите от стойностите бегълци за класическата ANOVA, като например използването на устойчиви статистически методи. Това дава по-надеждна оценка на дисперсиите на базовата популация. По-пълно обяснение на тези методи са дадени в реалните примери в Приложение A1 (стр. 42), A2 (стр. 47).

^g Виж примера в Приложение A3.

$$U'_{\text{analytical}} = 100 \frac{2s_{\text{analytical}}}{x}, \%$$

Когато заявената от лабораторията стандартна неопределеност $u_{\text{analytical}}$ е по-голяма от $s_{\text{analytical}}$, определена с ANOVA, замяната на $s_{\text{analytical}}$ с $u_{\text{analytical}}$ ще даде една по-добра оценка на неопределеността.

9.5.3 Класическата ANOVA приема, че честотното разпределение на ефекта е приблизително нормално (т.е. Гаусово), но в някои случаи е доказано, че е приблизително log-нормално. В такива случаи натуралните логаритми могат да се изчислят от измерените стойности и чрез ANOVA да се извърши преобразуване в логариметрични стойности. Резултатите от такава ANOVA не са в оригиналните единици за измерване на концентрация на анализите, но могат да бъдат използвани за изчисляване на един стандартен **фактор на неопределеност** ($^F u$) и **фактор на разширена неопределеност** ($^F U$). След това, стойността на измерване може да бъде умножена по $^F U$ за да се определи горната граница на доверителния интервал и да се раздели на $^F U$, за да се определи долната граница на доверителния интервал на неопределеността.

Стандартното отклонение на логаритмично преобразуваните стойности ($s(\ln(x)) = s_G$) може да се използва за изчисляване на стандартния **фактор на неопределеност** ($^F u$) [23], където

$$^F u = \exp(s_G)$$

Факторът на неопределеност ($^F U$) най-често използва $k = 2$ и може да бъде изчислен по два начина като

$$^F U = \exp(2s_G) \dots\dots\dots \text{Уравнение 5}$$

Алтернативно, тъй като умножението по k в лог-пространството е същото като повишаване на значението на k в линейното пространство, т.е. $^F U = (^F u)^k$, $^F U$ може да бъде също изчислено по-просто като

$$^F U = (^F u)^2$$

Горната граница на доверителния интервал за разширената неопределеност се определя чрез умножаване на измерената концентрация (x) по $^F U$, а долната граница на доверителния интервал се определя като x се разделя на $^F U$. Следователно този доверителен интервал не е симетричен по отношение на стойността на измерената стойност в нормалното линейно пространство на концентрацията.

Относителната неопределеност u' , изразена като част, може да бъде изчислена

$$u' = \sqrt{\exp(s_G^2) - 1}$$

която за незначителни стойности на u' , (напр., $< 0,2$) е приблизително равна на s_G .

Реален пример за изчисление на $^F U$ е даден в Пример A2 от Приложение A.

9.5.4 Тъй като неопределеността на много измервателни системи е доминирана от хетерогенността в рамките на обекта за вземане на проби, използването на най-простия „дублиращ метод“ обикновено дава сравнително надеждна оценка на неопределеността. Проучванията на системите за околната среда показват, че ефектите между оператор и между протоколите често са много по-малки от тези, причинени от хетерогенност [24]. Допълнителна информация за избора на най-ефективния метод за оценка на неопределеността е дадена в Раздел 1. Примери за приложения на дублиращия метод са дадени в Примери A1 и A2, Приложение A.

9.5.5 В допълнение към първоначалната единична оценка на неопределеността за конкретен протокол за вземане на проби, приложен към определен обект за вземане на проби, рутинното прилагане на „дублиращия метод“ е полезно и като начин за текущ мониторинг на качеството на процеса на вземане на проби (Раздел 13). Това може да позволи да се оцени ефекта върху неопределеността, дължаща се на промените в хетерогенността на обекта за вземане на проби между различните приложения на един и същ протокол за вземане на проби. Могат да се получат и количествени доказателства за качеството на вземане на проби, вместо да се разчита единствено на предположението, че пробите са представителни, ако са взети чрез коректен протокол.

9.6 Алтернативен емпиричен метод за оценка на неопределеността

9.6.1 Вариографията е предложена като допълнително емпирично средство за оценка на неопределеността на измерването от комбинираните източници на вземане на проби и анализ [25] и е демонстрирана в референция [26]. Тя е особено полезна в ситуации, когато има мащабни пространствени и / или времеви изменения в концентрацията на аналитите, които могат да бъдат количествено определени и моделирани. Такъв е примера с някои скални и почвени геохимични проби и при контрол на емисии (напр. отпадни води), когато са взети голям брой ($n > 100$) равномерно разпределени проби. Налични са допълнителни указания относно принципите и приложението на вариографията за тази цел, с конкретно изследване [8].

10 Моделен подход

10.1 Причинно-следствено моделиране

10.1.1 Моделният подход, често разговорно известен като „отдолу-нагоре“, е описан изцяло за методите на измерване [2] и се прилага за аналитични измервания [1]. Първоначално се идентифицират всички източници на неопределеност, определя се количествено приноса от всеки източник и след това се комбинират всички приноси като бюджет, за да се даде оценка на комбинираната стандартна неопределеност. В процеса на оценка, методът за измерване се разделя на всичките му отделни стъпки. Може да бъде полезно да се използва причинно-следствената диаграма или „рибена кост“ [1]. Неопределеността на измерването, генерирана от всяка от тези стъпки, се оценява независимо, емпирично или по други методи. След това комбинираната неопределеност се изчислява чрез комбиниране на неопределеността от всички стъпки чрез подходящи методи. Този подход е добре установен за аналитичните методи [1], но в последно време се прилага и в процеса на вземане на проби [25, 27]. За системите за прахови частици теорията за вземане на проби използва подобен подход за идентифициране на седем типа грешка в пробата. Една от тези грешки (основни) се оценява с помощта на уравнение, основаващо се на подробни познания за отделните частици, които се вземат като проба, както е обсъдено в следващия раздел (и пример A5, допълнение A).

10.2 Теорията за вземане на проби за оценка на неопределеност

10.2.1 Теорията за вземане на проби е предложена като подходящ метод за оценка на неопределеността от вземането на проби [28]. Този подход разчита на използването на теоретичен модел, като този на Gy. Pierre Gy, който е разработил цялостна теория за вземане на проби, описана в много публикации [6, 13, 29, 30, 31, 32]. Фигура 3 показва класификацията на Gy за грешки в процеса на вземане на проби. Повечето грешки при вземане на проби, с изключение на грешките при приготвянето, се дължат на хетерогенността на материала, която може да бъде разделена на два класа: 1) съставна хетерогенност (constitution heterogeneity - CH) и 2) хетерогенност на разпределението (distribution heterogeneity - DH). И двете хетерогенности могат да бъдат математически определени и експериментално оценени. Съставната хетерогенност се отнася до факта, че всички естествени материали са разнородни, т.е. се състоят от различни видове частици (молекули, йони, зърна). Използвайки тази терминология, разпределението се нарича „хетерогенно“, ако частиците не са разпределени на случаен принцип в обекта за вземане на проби (или партида), която трябва да бъде изследвана.

Фигура 3: Класификация на грешките от вземане на проби съгласно теорията за вземане на проби на Gy



$$GEE = TSE + TAE$$

$$TSE = (PSE + FSE + GSE) + (IDE + IXE + IPE) + SWE$$

* Грешките от неправилно вземане на проби са посочени в потъмнените кутии и са изключени при оценяване на неопределеността

10.2.2 Класификацията на грешките при вземане на проби формира логична и полезна рамка за проектиране и одит на процедурите за вземане на проби. Тези, които са от основно значение за оценката на неопределеността (например FSE на Фигура 3), са разгледани по-долу, а други (SWE, PSE и GSE) в Приложение С.

10.2.3 Общата грешка на определяне, която G_y нарича глобална грешка от оценяване (GEE), е сумата от общата грешка от вземане на проби (TSE) и общата аналитична грешка (TAE). Компонентите на TSE могат да бъдат разделени на две основни групи: 1) грешки на неправилно вземане на проби, 2) грешки при правилното вземане на проби. Някои грешки от неправилно вземане на проби възникват от това, което GUM [2] определя като груби грешки и като такива те би следвало да бъдат изключени от оценките за неопределеност. Грешките при правилното вземане на проби се срещат в рамките на добрата практика и могат да бъдат разгледани за включване в оценките на неопределеността като се следва подхода на GUM [2].

10.2.4 Грешките от неправилното вземане на проби възникват от оборудването и процедурите за вземане на проби, които не следват правилата за коректност на вземане на проби, определени в теорията за вземане на проби. На Фигура 3 тези грешки са показани в затъмнени кутии. Грешка от определяне на инкрементите (IDE) е грешка, която се генерира, ако формата на пробата не е правилна. Например, от течащ поток правилната проба е цялостен отрез с еднаква дебелина, отсечен от покока. Устройството за вземане на проби трябва да бъде проектирано така, че да може да извлече предвидения профил на пробата (т.е. всички съставки да имат равен шанс да попаднат в пробата). В противен случай се създава грешка от екстракция на инкрементите (IXE). Грешките от подготовката на пробите (IPE) имат няколко потенциални причини, изброени в Таблица 2, две от които са изключени от изчислението, тъй като се определят като груби грешки по дефиницията на GUM [2].

10.2.5 Грешките от неправилно вземане на проби имат следните общи характеристики: 1) създават изместване, дължащо се на вземането на проба и увеличават общата дисперсия по непредсказуем начин; 2) те са косвени и следователно всеки опит да се оценят експериментално обикновено не е полезен, защото е скъп и резултатите не могат да бъдат обобщени. Правилният начин е тези грешки да се минимизират или елиминират чрез внимателен преглед на оборудването и процедурите, като се заменят структурно неправилните устройства и процедури с такива, които следват правилата за коректно вземане на проби, както и чрез достатъчно обучение на персонала за вземане на проби. Само ако техническата част е правилно изпълнена, теоретичната част на оценката на неопределеността има прогнозируема стойност.

10.2.6 Грешките при правилно вземане на проби са показани в долната част на Фигура 3. Когато се отстранят грешните от неправилно вземане на проби, останалите грешки могат да бъдат моделирани и използвани за оценка на неопределеността от вземане на проби. Фундаменталната грешка от вземане на проби е сред най-важните и ще бъде разгледана по-нататък; другите са дискутирани в Приложение С2.

10.2.7 Фундаментална грешка от вземане на проби (FSE) е минималната грешка на една идеална процедура за вземане на проби. В основата си тя зависи от броя на критичните частици в пробите („критичната частица“ е тази, която съдържа анализа). За хомогенните газове и течности тя е много малка, но за твърди вещества, прах и прахови

частици, особено при ниски концентрации на критичните частици, фундаменталната грешка може да бъде много голяма. Ако партидата, която подлежи на вземане на проби може да се разглежда като едномерен обект, за оценка на неопределеността на вземането на проби могат да се използват модели на фундаменталната грешка от вземане на проби. Ако партидата не може да се разглежда като едномерен обект, трябва да се вземе предвид поне грешката от избора на точка при оценката на дисперсията на първичните проби. Ако подготовката на пробата и намаляването на размера чрез разделяне се извършват правилно, за изчисляване на компонентите на дисперсия, генерирани от тези стъпки, могат да се използват модели на фундаменталната грешка от вземане на проби. Ако очакваната стойност на броя на критичните частици в пробата може да бъде оценена лесно като функция от размера на пробата, разпределението на Поасон или биномиалното разпределение могат да се използват като модели за вземане на проби за оценка на неопределеността от вземане на проби. Моделът на фундаменталната грешка от вземане на проби може да се използва в повечето случаи.

10.2.8 Ако материалът за вземане на проби се състои от частици с различна форма и разпределение на размера, е трудно да се оцени броят на критичните частици в пробата. Може да се използва следното уравнение за оценка на относителната дисперсия на фундаменталната грешка от вземане на проби:

$$\sigma_r^2 = Cd^3 \left(\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_L} \right) \quad \text{Уравнение 6}$$

където

$\sigma_r = \frac{\sigma_a}{a_L}$ = относително стандартно отклонение на фундаменталната грешка от вземане на проби

σ_a = абсолютно стандартно отклонение (в концентрационни единици)

a_L = средна концентрация на партидата

d = характеристичен размер на частиците = 95 % горна граница на разпределението по размер

M_s = големина на пробата

M_L = големина на партидата

C е константа на вземане на проби, която зависи от свойствата материалите на взетите проби; C е произведение от четири параметъра:

$$C = f g \beta c \quad \text{Уравнение 7}$$

f = фактор, зависещ от формата (виж Фигура 4)

g = фактор на разпределение на размерите ($g = 0,25$ за широко разпределение на частиците по размери и $g = 1$ (за частици с единици с еднакви размери)

β = фактор за свободно състояние (виж Фигура 4). За материали където частиците са в напълно свободно състояние, $\beta = 1$. За материали, където частиците не са в свободно се

използва емпирично уравнение, $\beta = \left(\frac{L}{d}\right)^x$, където стойностите за x се препоръчва да са в обхват от 0,5 to 1,5.

c = фактор, определен от състава - може да се оцени, ако необходимите данни за характеристиките на материала да са налични, чрез използване на уравнението:

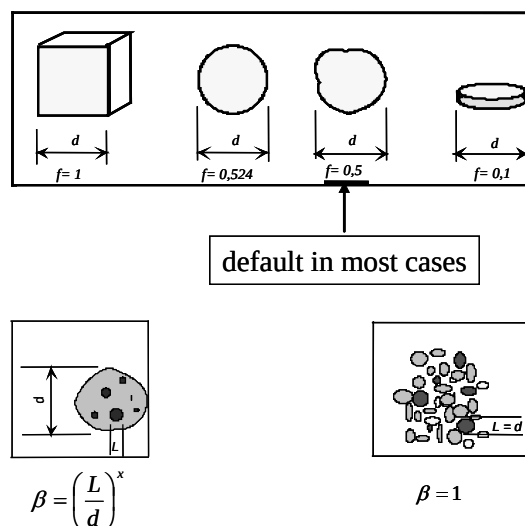
$$c = \frac{\left(1 - \frac{a_L}{\alpha}\right)^2}{\frac{a_L}{\alpha}} \rho_c + \left(1 - \frac{a_L}{\alpha}\right) \rho_m \quad \text{Уравнение 8}$$

Тук a_L е средната концентрация на партидата, α е концентрацията на анализа в критичните частици, ρ_c е плътността на критичните частици и ρ_m е плътността на матрицата на частиците или на разредителя. Пълно описание на тези термини може да се намери в референция [29].

10.2.9 Ако данни за свойствата на материала не са налични и е трудно да се оценят, константата на вземане на проби C , винаги може да бъде оценена експериментално. Например, сертифицираните референтни материали са специална група материали, за които константата на вземане на проби може да бъде оценена от съществуващите данни.

10.2.10 Пример за това как модела на фундаменталната грешка от вземане на проби може да се използва на практика е даден в Пример А5, Приложение А.

Фигура 4 Оценяване на факторите за оценка на фундаменталната грешка от вземане на проби.



Факторът за формата на частиците f (горната част) и факторът за свободното състояние на частиците β за материали, които не са в свободно състояние (долу вляво) и за материали с частици в свободно състояние (долу вдясно). L е размерът на критичните частици в свободно състояние.

ЧАСТ 4 – Въпроси, свързани с управлението

11 Отговорност за качеството на вземане на проби

11.1 Разглеждането на вземането на проби като неразделна част от процеса на измерване дава отражение и на въпросите, свързани със системата за управление. Строгостта, която се прилага за оценка и подобряване на качеството на дейностите в аналитичната лаборатория, трябва да се прилага еквивалентно и към процедурите за вземане на проби. Отговорността за качеството на целия процес на измерване в крайна сметка трябва да бъде на една организация, а отговорностите за различните части на процеса трябва да бъдат допълнително определени. По подобен начин, една организация трябва да поеме отговорността за оценка на неопределеността на измерванията въз основа на информация от всички участници. След това тази организация може да информира всички участници за приноса, произтичащ от основните стъпки в процедурата за измерване.

12 Избор на подход за оценяване на неопределеността

12.1 Емпиричните (отгоре-надолу) и моделните (отдолу-нагоре) подходи имат своите предимства при определени обстоятелства. Те трябва да се вземат предвид при избора на подхода за конкретно вземане на проби.

- Емпиричният подход включва всички източници на неопределеност, без да е необходимо изследователят да има познания предварително за тях. Например, той е автоматично приложим за частичните замърсявания и минералогията на даден геоложки обект. Изчисленията не изискват предварително познаване на естеството на материала (например размер на зърното, спецификация на аналитите, степен на хетерогенност). Прилага се сравнително бързо и лесно (особено за „метода на дублиране“). Налични са най-малко четири варианта, които позволяват прогресивно по-точни (и по-скъпи) оценки на неопределеността, според случая (Таблица 5). Някои от тези методи могат да позволят оценка на систематичната грешка (като изместване при вземане на проби) в рамките на оценката на неопределеността. Изпитванията за пригодност за вземане на проби и референтните обекти за вземане на проби са все още са в ранни етапи на развитие, но вече показват значително обещание за тези приложения [17].
- Сред недостатъците на емпиричния подход е, че той не определя непременно количествено отделните компоненти на неопределеността (въпреки че тези знания могат да се добавят с ограничена достоверност). Не се основава на теоретичен модел за вземане на проби от частици, но това може да бъде предимство при приложенията на модела към материали, които не са във вид на частици (например газообразни, течности, биота). Емпиричният подход дава само приблизителна стойност на неопределеност, за която се приема, че е постоянна за целия обект, но това важи и за моделния подход. Екстремните стойности при повторните измервания могат да доведат до надценяване на стойността на неопределеността, която не е представителна за повечето измервания. Този ефект обаче може да се сведе до минимум чрез използването на устойчива статистика ([33] и Раздел 6 от Примери A1 и A2).
- Основното предимство на моделния подход е, че той позволява лесно да се идентифицира най-големият източник на неопределеност, ако е бил включен в

модела. Той дава прозрачен метод, показващ кои компоненти на неопределеността са били разгледани при обобщаването на неопределеността. И накрая, когато е налична предварителна информация, моделните подходи могат да бъдат по-евтини от обширните експериментални изследвания.

- Недостатъците на моделния подход включват, че теоретичните прогнози за неопределеността могат да изискват подробни предварителни измервания, свързани с минералогията, размера на зърната и спецификацията на анализите в материала за вземане на проби (например почва) и как те се променят в зависимост от обекта на вземане на проба. Следователно трябва да се направят идеализирани предположения относно състава на материала (например минералогия, размер на зърното и спецификация на анализите). Моделният подход, използващ теорията за вземане на проби, изисква оценки или предположения за осем типа грешки при вземане на проби, както и как те могат да се променят в различните обекти. Както теоретичният, така и емпиричният подход могат да бъдат относително отнемащи време и следователно скъпи за изпълнение. Общите оценки може да са твърде общи и да не отразяват специфичните обстоятелства за някой конкретен обект за вземане на проби. Освен това не всички източници на неопределеност могат да бъдат идентифицирани, което води до подценяване на общата неопределеност.
- Ето защо емпиричните методи са по-общоприложими в широк спектър от видове материали и не зависят толкова силно от предварително познаване на системата или всички източници на неопределеност. Това отнема по-малко време и следователно е по-евтино да се прилага, което е особено ценно при еднократно изпитване на проби от различни обекти за вземане на проби. За разлика от тях, моделните подходи водят до по-подробна оценка на отделни известни източници на неопределеност и са по-подходящи при разработването на схема за дългосрочно вземане на проби за конкретни добре охарактеризирани приложения.

13 Контрол на качеството при вземане на проби

13.1 Връзка между валидиране и контрол на качеството

13.1.1 След като се установи пригодна за целта на измерванията неопределеност, може да се извърши оценка на процедурите за вземане на проби и аналитични методи, предложени за постигане на тези цели. За целта са необходими два инструмента за оценка: валидиране и постоянен контрол на качеството.

13.1.2 Валидирането включва еднократна оценка на компонентите на неопределеността, определени при условия, които се очакват при рутинната употреба на процедурите. Валидирането може да се извърши общо за метода на вземане на проби (първоначално валидиране) или на място - специално за метода, използван „on site“ за избран обект на вземане на проби (on site валидиране). Първоначалното валидиране се използва, когато вземането на проби се извършва като еднократна кампания (вземане на проби на място, например изследване на замърсено място) и „on site“ валидирането се повтаря на интервали (повторно вземане на проби, например вземане на проби от отпадни води пропорционално - по време или дебит). Накратко, валидирането показва какво може да се постигне и ако това съответства на изискването за пригодност за целта, процедурите се считат за подходящи за рутинна употреба.

13.1.3 Валидирането обаче само по себе си не може да гарантира, че рутинните резултати наистина са пригодни за целта. Рутинните или специфичните за определено място условия могат да се различават от тези, преобладаващи по време на

валидирането, както систематично, така и случайно. Това е особено вярно за вземане на проби, където по-голямата част от компонента на неопределеността често произтича от хетерогенността на обекта, т.е. където степента на хетерогенност може да се променя значително от един обект към друг. Това е вярно и когато метод за вземане на проби се прилага на различни места. Тези обстоятелства подчертават необходимостта от непрекъснат вътрешен контрол на качеството, който включва вземане на проби, за да се гарантира, че условията, преобладаващи при валидирането (и следователно очакваната неопределеност, свързана с резултатите), все още са приложими всеки път, когато процедурите за вземане на проби и анализи се изпълняват. Комбинираното използване на действията при валидиране и контрол на качеството са показани в Таблица 6.

Таблица 6: Илюстриране на комбинирано използване на валидиране и контрол на качеството при вземане на проби

	Един метод, използван на много места	Един метод, използван многократно на едно място
Валидиране	Първично валидиране, даващо общи данни за изпълнението	„On-site“ валидиране, даващо данни за изпълнението на конкретно място
Контрол на качеството	Обширен контрол на качеството със специфично верифициране/проверка на място спрямо получените данни за общото изпълнение при валидиране	Точков контрол на качеството (Spot quality control), проверяващ данните за изпълнението с течение на времето

13.1.4 Необходимостта от вътрешен контрол на качеството на вземане на проби понастоящем не е широко признат и методите за извършването му не са добре установени, освен в някои специализирани области като геохимични проучвания [34]. Специфични предложения за контрол на качеството на вземане на проби са дадени за някои матрици при вземане на проби в околната среда в [35]. Нови принципи обаче не са включени; с минимална модификация, принципите на вътрешния контрол на качеството при извършване на анализ, са приложими за вземане на проби [16, 36, 37]. Освен това методите, използвани при валидирането, с известно опростяване са приложими за вътрешния контрол на качеството. Причината за опростяването е, че валидирането трябва да осигури добра оценка на неопределеността, докато контролът на качеството трябва само да демонстрира последователност в пространството и времето на неопределеността, установена при валидирането.

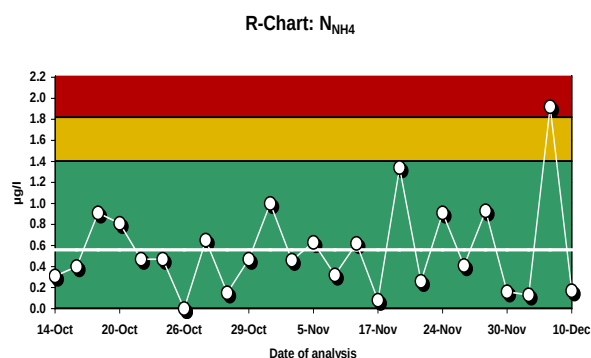
13.2 Методи за вътрешен контрол на качеството при вземане на проби

13.2.1 Фокусът на интереса в повечето случаи е поставен изключително върху аспекти, свързани с прецизността. Изместванията е трудно да се оценят при валидиране и почти невъзможно при вътрешния контрол на качеството. „Референтният обект“ при вземане на проби, концептуално еквивалентен на сертифициран референтен материал [15], е рядко наличен. Нещо повече, използването му не винаги е полезно: трябва да се прецени дали резултатите за отделните обекти за вземане на проби са пригодни за целта, а не дали могат да бъдат получени неизместени и възпроизводими резултати за евентуално неподходящ референтен обект.

13.2.2 Основният инструмент е повторението. Това се изпълнява минимално чрез вземане на две проби от всеки обект чрез пълно (и подходящо случайно) дублиране на протокола за вземане на проби. Всяка проба се анализира веднъж и се изчислява разликата между резултатите $D = |x_1 - x_2|$. Ако валидираните стандартни отклонения в условия на повторяемост са съответно $s_{r,s}$ и $s_{r,a}$, комбинираното стандартно отклонение е $s_{r,meas} = \sqrt{s_{r,s}^2 + s_{r,a}^2}$. Следователно може да се конструира контролна карта с едностранен интервал и с контролна граница (при 95 % доверителен интервал) от $2.83s_{r,meas}$, и граница на действие (при 99 % доверителен интервал) $3.69s_{r,meas}$ [37]

(Фигура 5). Една стойност извън контрол d показва, че резултатът трябва да бъде проверен като възможно непригоден за целта. Такъв резултат не е определящ и може да произтича от нарушение в вземането на проби или в анализа; последният трябва да бъде открит чрез стандартни методи за контрол на качеството на анализа.

Фигура 5: Пример за R-карта за контрол на качеството при вземане на проби



За построяване на тази R-карта вижте Nordtest Guide [37].

13.2.3 Данните от контрола на качеството могат също да бъдат използвани за актуализиране на прецизността на метода за вземане на проби спрямо тази, получена при валидиране на метода, използвайки същите методи, ANOVA или изчисление на относителните разлики.

13.2.4 В някои случаи допълнителните разходи за дублиране на вземането на проби могат да бъдат елиминирани чрез използване на метода SAD (Split Absolute Difference/ разделяне на абсолютната разлика), при който нормалният брой инкременти, които трябва да бъдат комбинирани е разделен на случаен принцип в две равни по размер под-проби, всяка от които се обработва и анализира отделно [38, 39]. Разликата между такива резултати има неопределеност $\sqrt{4u_s^2 + 2u_a^2}$, ако се поддържат условия, приложими за валидиране. Това отново може да се използва за определяне на граница на действие в едностранна контролна карта.

14 Отчитане и интерпретиране на неопределеността

14.1 Въведение

14.1.1 От съществено значение е да се гарантира, че докладите са ясни по отношение на измерваната величина, която се отчита. По-специално, важно е да се разбере дали резултатът и неговата неопределеност се прилагат за единична порция за изпитване,

лабораторна проба, целия обект за вземане на проби (напр. един насипен материал) или серия от обекти за вземане на проби. Използвайки принципите на GUM [2] и предишни ръководства за Eurachem CITAC [напр. 1], първоначалната неопределеност се оценява под формата на стандартна неопределеност, u , която включва надлежното отчитане на всички ефекти, които могат разумно да повлияят на резултата. Неопределеността може да бъде давана в тази форма без промяна. Въпреки това, често е удобно да се докладва в други форми за по-голяма достоверност или за по-широка приложимост. От съществено значение е да се отбележат всички ограничения в оценката на неопределеността, като изключване на изместването при вземане на проби или други пренебрегнати ефекти. Следващите раздели разглеждат най-важните въпроси и дават някои насоки за тяхното тълкуване.

14.2 Разширена неопределеност, U

14.2.1 Стандартната неопределеност u , приложена към резултат под формата $x \pm u$ и свързана с нормално разпределение, описва интервал, включващ само около 68 % от площта на разпределението. Това обикновено означава, че съществува вероятност по-голяма от 32 % стойността на измерваната стойност да е извън този интервал. Това се счита за недостатъчен доверителен интервал за повечето практически приложения. Следователно е нормална практика да се приложи подходящ множител към стандартната неопределеност, така че цитираният интервал да включва по-голяма част от дисперсията. Този множител, обикновено обозначен като k , се нарича *множител на покритие*, а произведението $ku = U$ се обозначава като *разширена неопределеност*.

14.2.2 Изборът на k се обсъжда доста подробно в други публикации [1,2] Основните принципи обаче са:

- k трябва да бъде избран така, че да отразява приблизителния доверителен интервал за конкретното разпределение.
- Ако се знае, че определено разпределение е приложимо, то се използва. В противен случай нормалното разпределение се счита за разумно предположение, при което доминиращите приноси към неопределеността са нормално разпределени или има няколко приблизително равни приноси от произволни разпределения. С това допускане, k обикновено се основава на стойността на Student's t за подходящо (двустранно) ниво на доверителна вероятност и брой степени на свобода.
- В моделния подход броят на степените на свобода формално се получава от степените на свобода на приносите към неопределеността според публикувана формула [1, 2] или приблизително от броя степени на свобода за доминиращия принос [1]. По-често се приема, че броят на степените на свобода е достатъчно голям, за да оправдае избор на $k = 2$ за приблизително 95 % доверителен интервал.

За повечето практически цели $k = 2$ се счита за приемлив и понякога е задължителен [40]. Важно е обаче да се посочи стойността на използвания k и приблизителното ниво на доверителна вероятност, която k предполага, когато се обявява разширената неопределеност.

14.3 Обявяване на относителна неопределеност

14.3.1 Често се установява, че стандартната неопределеност от вземането на проби се увеличава приблизително пропорционално на стойността на резултата. При тези обстоятелства често е най-практично да се цитира неопределеността в относителна форма, като относително стандартно отклонение $u/\bar{x}$ или процентен интервал, като се използва уравнение 4 (т.е. $\pm 10\%$). Цитираната

относителна стойност обикновено се основава на оценка на неопределеността за един или повече представителни резултати, но е приложима в по-голям обхват от концентрационни стойности.

- 14.3.2 Важно е да не се екстраполира просто относително стандартно отклонение до нулева концентрация, тъй като неопределеността обикновено не изчезва изцяло при много ниски нива и предположението за пропорционалност вече не е валидно. По-общите подходи към тези ситуации могат или да посочат обхвата на концентрация, над който се прилага стойността на относителната неопределеност [37], или по друг начин да изразят неопределеността като функция от концентрацията [1, 10]. Работни примери, показващи изчисляване и изразяване на неопределеност, са дадени в Приложение А. Някои примери извършват изчисляване на неопределеност в първоначалните единици за концентрация (A1 и A2), а други използват относителна неопределеност (A3-A6), въпреки че във всички примери накрая неопределеността се изразява в относителна форма.

14.4 Фактор на неопределеност

Както е обяснено в раздел 9.5.3 [23], понякога неопределеността на измерването е подходящо да се изрази като разширен фактор на неопределеност (FU). Това се случва, когато честотното разпределение на ефекта е приблизително log-нормално, което не е рядкост при високи стойности на неопределеността, дължаща се на вземането на проби.

14.5 Приноси към неопределеността

Трябва да се посочат точните стъпки, които са включени във всеки принос към неопределеността на измерването. Някои специфични компоненти на неопределеността на измерване е възможно да се определят количествено, но необходимата методология зависи от използвания метод за оценка, от подробностите на експерименталния проект и от лицето, за което е предназначена информацията. Например експерименталният модел във Фигура 2 дава отделни оценки на два компонента, наречени „вземане на проби“ и „анализ“. Когато се разгледат подробностите на това конкретно изпълнение на модела, става очевидно, че неопределеността от физическата подготовка на пробата е включена в общата оценка „вземане на проби“, докато химическата подготовка е включена в „анализ“. Ако е необходимо, е възможно да се вмъкне допълнително ниво на дублиране на физическа подготовка в експерименталния модел, за да се оцени отделния принос, който тази конкретна стъпка въвежда [22]. Когато неопределеността, дължаща се на вземане на проби се изразява като фактор на неопределеност (в log-областта), а аналитичната неопределеност като относителна неопределеност (в линейна област) е възможно тези два компонента да се обединят [21]. Един от подходите е да се изчисляват и изразяват в log-областта както компонентите за вземане на проби, така и аналитичната неопределеност, както е показано в Пример A2. Вторият подход е да се приеме, че за аналитичния компонент относителната стандартна неопределеност ($s'_{\text{analytical}}$) е приблизително равна на стандартното отклонение на естествените логаритми ($s_{G,\text{analytical}}$). Това е приемливо приближение, когато $s'_{\text{analytical}} < 0,2$, какъвто обикновено е случаят. След това двата компонента могат да бъдат добавени като дисперсии в лог-пространството, както при първия подход. Точните стъпки, които са включени във всеки принос към неопределеността на измерването, трябва да бъдат документирани, както и да се оценяват. За по-малко опитни потребители на аналитични измервания може да е по-добре да докладва една стойност за общата неопределеност на измерването, като се обяви кои източници са били взети предвид.

14.6 Приложимост на оценките

Връщаме се към дискусията за специфициране на измерваната величина (Раздел 5.2), тъй като е критично важно да се осигури, че докладите са ясни по отношение на измерваната величина, която се отчита. Както е отбелязано в Раздел 14.1.1, особено важно е ясно да се посочи дали резултатът и неговата неопределеност се прилагат за единична порция за изпитване, за лабораторна проба, за целия обект за вземане на проби или за серия от обекти. За разлика от оценките за неопределеност за аналитични измервания, е много вероятно един и същ протокол за вземане на проби да произведе измервания с различни нива на неопределеност от вземане на проби, когато се приложи към нов обект за вземане на проби. За съществено различни обекти се изискват нови оценки, особено когато има причина да се предполага, че степента на хетерогенност се е променила.

14.7 Интерпретация на обявени неопределености спрямо границите

Резултатите често се сравняват с допустимите отклонения или регулаторни ограничения, за да се оцени съответствие с изискване. При извършването на подобни сравнения е важно да се вземе предвид неопределеността. Цялостна дискусия е извън обхвата на настоящото ръководство; по-подробна дискусия може да се намери в референции [1] и [41]. Основните принципи са:

- Преценка дали решението изисква доказателство за съответствие, доказателство за *несъответствие* или подход на „споделян риск“ и да се зададе подходящ доверителен интервал.
- Като доказателство за съответствие се приема когато резултата и интервала на неопределеност са изцяло в допустимите граници.
- Като доказателство за *несъответствие* се приема, когато резултата и интервала на неопределеност са изцяло *извън* допустимите граници.
- За подходите на споделян риск се задава интервал за приемливи резултати от измерванията въз основа на разрешения интервал, съгласуван за осигуряване на определена вероятност от фалшиво приемане и степени на фалшиво отхвърляне. Полезни указания за процедурата дава по-актуалното ръководство [42].

За регулаторни цели е важно да се консултирате със специфичните приложими разпоредби, тъй като понастоящем никакви общи насоки не могат да покрият всички случаи. Например, обикновено се счита за рисковано да се „предават“ материали, които не са доказано съответстващи, което предписва подход на доказателство за съответствие. Наказателното преследване в повечето страни обаче изисква ясно доказателство за *несъответствие* и при тези обстоятелства (например предеяване на обвинение за алкохол в кръвта) е нормална практика да се търси доказателство за *несъответствие* при високо ниво на доверителна вероятност.

15 Разходи за оценка на неопределеността при вземане на проби

15.1 Изглежда логично общия бюджет за валидиране и контрол на качеството на вземане на проби да се преценява заедно с разходите, които ще възникнат от погрешни решения въз основа на неадекватни оценки на неопределеността. Признава се, че прилагането на оценката на неопределеността ще увеличи общите разходи за измерване. Прилагането на дублиращия метод, например, може да увеличи разходите за вземане на проби с до 10 %, а анализът - с 30 % (т.е. необходими са три допълнителни анализа за прилагане на балансиран дизайн на 10 % от обектите за вземане на проби). Този увеличен разход може да се оправдае обаче от получена

допълнителната информация и намаление на потенциални загуби от неправилни решения, които биха могли да бъдат взети без да се знае неопределеността (Раздел 16).

Забележка: Може да се приложи по-икономичен небалансиран експериментален модел, при който само една от дублиращите се проби се анализира два пъти, ако се извърши подходяща статистическа обработка (Приложение D, [20]).

15.2 По-трудно е да се оценят общите разходи за другите методи за оценка на неопределеността. Изпитванията за вземане на проби между организации изискват участие на най-малко осем различни участници (за постигане на приемлива надеждност [17]) и следователно е вероятно разходите да бъдат значително по-големи от тези за дублиращия метод. Моделните подходи изискват подробна информация за материала, който се взема като проби. За някои материали, които са относително постоянни за много партии, тези стойности могат да бъдат общоприложими и следователно правят този подход по-ефективен по отношение на разходите, отколкото емпиричните методи, които извършват по-голям брой допълнителни измервания на всяка партида. Следователно това обсъждане трябва да включва степента, в която стойността на неопределеността за определена комбинация протокол / материал се оценява при предварително валидиране и доколко стойността се следи непрекъснато и / или се актуализира чрез текуща схема за контрол на качеството на вземане на проби (Раздел 1). Изглежда логично общия бюджет за валидиране и контрол на качеството на вземане на проби да се преценява заедно с разходите, които ще възникнат от погрешни решения въз основа на неадекватни оценки на неопределеността.

16 Преценка на пригодност за целта на измерванията чрез използване на неопределеността

16.1 Правилното разбиране на неопределеността от вземане на проби трябва да бъде разглеждано в по-широка перспектива от гледна точка на пригодност за целта. Предложени са три подхода за определяне на критерии за пригодност за целта. Първият подход е да се определи границата на максималната стойност на неопределеност (т.е. **целевата неопределеност**) [43, 44], която се счита за приемлива. Този подход е широко използван в аналитичния сектор, където е приложима целевата относителна неопределеност (напр. 10 %). Проблемът с този подход е, че той не се свързва непременно с предназначението, за което потребителят изисква измерването.

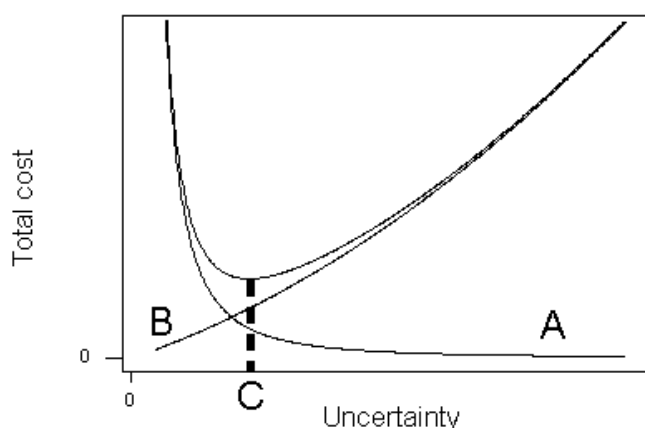
16.2 Вторият подход е да се сравни дисперсията, генерирана от измерването (вземане на проби и анализ) с дисперсията на измерванията между различните обекти за вземане на проби. Има много ситуации, при които целта на измерванията е да се сравнят концентрациите между различни обекти, напр. при проучване за минерали, когато целта е да се намери обект със значително по-висока концентрация на елемент, представляващ интерес (напр. злато). Едно от приложенията на този подход е да се зададе критерий за пригодност за целта, така че дисперсията на измерването да има принос не повече от напр. 20 % към общата дисперсия (определена чрез Уравнение 2) [45].

16.3 Третият и общо взето най-общоприложим подход за преценка на пригодността за целта на измерванията е да се вземе предвид ефектът от измерването върху неговата крайна цел. Всички аналитични измервания се предприемат, за да подкрепят някакво решение. Решението може да бъде или правилно, или неправилно. Неправилното решение поражда допълнителни разходи, а то е по-вероятно, ако неопределеността е

по-голяма. Да разгледаме например производството на материал спрямо спецификация за максимално приемливо ниво на примес^h. Всяка партида материал се анализира, за да се определи нивото на примеса. „Фалшиво положителен резултат“ води до отхвърляне или ненужно преработване, за да се намали очевидно неприемливото ниво на примеси. „Фалшиво отрицателен“ резултат означава, че дефектна партида се пуска към клиента, което може да доведе до ситуация, изискваща финансова компенсация. И двете от тези ситуации е по-вероятно да възникнат, ако неопределеността е по-голяма. Това означава, че измерването трябва да се извърши по такъв начин, че неопределеността да е най-малката, която може да бъде постигната. Намаляването на неопределеността на резултата от измерването обаче изисква бързо увеличаване на разходите. Полезно правило тук е, че когато случайната променлива е доминираща в неопределеността, цената на измерването е обратно пропорционална на квадрата на неопределеността; намаляването на неопределеността с коефициент 2 изисква увеличаване на разходите с коефициент 4.

16.4 Истинската стойност на едно решение е сума от разходите за измерване и допълнителните разходи от неправилни решения. От по-горе казаното може се види, че тази сума има минимална стойност при някакво определено ниво на неопределеност (Фигура 6) и тази неопределеност е определена като пригодна за целта.

Фигура 5: Схематични функции на загубите в зависимост от неопределеността на измерване



Линия А показва стойността на измерването. Линия В показва разходите от неправилни решения. Сумата от тези две линии (общият разход е показан чрез най-високата линия) показва минимален разход в точка С, в която неопределеността може да се разглежда като пригодна за целта.

16.5 Оптималното разпределение на ресурсите между вземане на проби и анализ също е въпрос на разходи. Дори елементарното разглеждане (без разходите) показва, че неопределеността, дължаща се на вземане на проби и анализ трябва да бъде приблизително балансирана. Например, ако неопределеността от вземане на проби и анализ съответно е 10 и 3 единици, общата неопределеност на измерването е $\sqrt{10^2 + 3^2} = 10.4$. Общата неопределеност едва ли се влияе от намаляването на неопределеността на анализа: ако тя бъде намалена до (напр.) 1 единица, общата

^h Тази концепция е еднакво приложима за ситуации, в които за материалите са регулирани минимални концентрации на анализа, в този случай термините „фалшиво съответствие“ и „фалшиво несъответствие“ са приложими.

неопределеност $\sqrt{10^2 + 1^2} = 10.05$ се променя незначително. По-сложният подход взема предвид различните разходи за анализ и вземане на проби.

Ако единичните разходи за вземане на проби и анализ са A и B за едно и също специфично ниво на неопределеност, оптималното съотношение между неопределеността от вземане на проби u_{samp} и аналитичната неопределеност u_{anal} се дава чрез

$$\frac{u_{\text{samp}}}{u_{\text{anal}}} = \left(\frac{A}{B} \right)^{1/4}.$$

Това съотношение осигурява минималните разходи за дадена обща неопределеност $\sqrt{u_{\text{samp}}^2 + u_{\text{anal}}^2}$ или, алтернативно, минималната неопределеност за даден разход [46].

Методите за промяна на неопределеността, дължаща се на вземане на проби са разгледани в Приложение Е, макар че да се работи с „минимални общи разходи“ не винаги е постижимо или необходимо.

17 Последници за планиране на вземането на проби и стратегии за измерване

17.1 Експертиза и заключения

Както е показано в Раздел 4, процесите на вземане на проби и анализи обхващат редица дейности. Различните части на процеса често се разпределят към различен персонал, който може да има много различни познания за обектите и по-важното - различно познаване на ефекта от различните части на процеса. По принцип всички включени ще имат добри познания за част от процеса, но малцина са в състояние да дадат съвети за цялостния процес. Ето защо е важно тези, които планират вземане на проби, да са добре, когато е възможно да включват във вземането на проби химици-аналитици и опитен технически персонал. Освен това е разумно да се включват експерти с познания по статистическа обработка при повечето обстоятелства (виж по-долу). Лицата, вземащи решения (т.е. бизнес мениджъри и тези, които имат отношение към резултатите от дейностите по вземане на проби) трябва да бъдат включени в планирането на нови приложения, а също така трябва да се консултират с регулаторните органи, когато се предвижда протокола да подкрепя законодателството.

Въпреки че принципите на това ръководство са широко приложими, експертните статистически насоки винаги са ценни и при някои обстоятелства трябва да се считат за съществени. Те включват:

- когато наблюдаваните или очакваните честотни разпределения не са нормални, например когато резултатите съдържат повече от 10 % „бегълци“ или когато резултатите показват подчертано асиметрични разпределения;
- когато големите финансови или социални последици зависят от надеждна оценка на неопределеността;
- когато са необходими определени доверителни интервали за оценките на неопределеността или за по-сложни планове за вземане на проби за резултатите от измерванията;
- когато стратегията за вземане на проби е по-сложна от обикновеното случайно вземане на проби с повторни измервания, напр. при прилагане на стратифицирано вземане на проби.

17.2 Избягване на изместването при вземане на проби

Методите, описани в това Ръководство, са подходящи за установяване на дисперсията на вземането на проби, но само по-сложните методи могат да оценяват неопределеността, свързана с възможното изместване при вземане на проби. Поради тази причина трябва да се обърне голямо внимание на минимизиране на потенциалните източници на изместване. Те включват възможни измествания, свързани с разлики при вземане на проби, дължащи се на размер на честиците, плътност или дебит; измествания при избора на точки за вземане на проби; ефектът на различно оборудване за вземане на проби и др. Трябва да се търси специфичен опит в методологията за вземане на проби, освен ако тези фактори не могат да бъдат доказани, че са адекватно контролирани или са напълно конкретизирани чрез установен протокол за вземане на проби.

17.3 Планиране за оценяване на неопределеност

Експериментите за вземане на проби винаги трябва да осигуряват поне няколко повторни вземания на проби и измервания, за да се оцени неопределеността на резултатите.

17.4 Критерий пригодност за целта

Планирането в идеалния случай трябва да започне с установяване на ясен критерий за пригодност за целта, като се вземат под внимание относителните разходи и неопределености, дължащи се на вземане на проби и анализ, когато са известни или могат разумно да бъдат определени предварително. Раздел 16 дава указания как могат да се оптимизират усилията, свързани с анализа и вземането на проби.

17.5 Използване на данни от първоначално валидиране

Основните неопределености, свързани с аналитичните измервания, често се оценяват по време или на базата на валидирането на аналитичния метод, което се провежда преди въвеждането на метода в употреба. Следователно трябва да се обмисли дали установената дисперсия като част от експеримента за вземане на проби, трябва да замести, да послужи за информация или просто да послужи като проверка на неопределеността на аналитичните измервания, оценена с помощта на предишна информация. При разглеждането на този проблем трябва да се отбележи, че дисперсията, наблюдавана по време на сравнително кратка серия от анализи, рядко е достатъчна за оценяване на неопределеността. Дългосрочните изследвания като цяло са по-надеждни. Следователно е по-сигурно да се разчита на данни от предходно валидиране, освен ако наблюдаваното изменение е значително по-голямо.

Неопределеностите, свързани с променливостта при вземане на проби, могат да се оценят предварително, особено когато се планира и прилага дългосрочна програма за вземане на проби. При тези обстоятелства обикновено е разумно да се получи първоначална оценка на неопределеността, дължаща се на вземане на проби. Текущите изследвания могат след това да послужат за проверка на непрекъснатата валидност на оценката на неопределеността, например чрез прилагане на принципи за вътрешен контрол на качеството, както е разгледано в Раздел 13.

17.6 Приемливост на неопределеността, дължаща се на вземане на проби

Преди докладване на измерванията трябва да се оцени дали те са приемливи и в съответствие с целите по качество, поставени за общата неопределеност и нейния компонент за вземане на проби, вероятно въз основа на някакъв критерий за пригодност за целта, зададен преди да се извършат измерванията

17.7 Оценка на неопределеност за измервания *on-site* и *in situ*

Демонстрирано е, че „дублиращият метод“ при емпиричната оценка на неопределеността може да се приложи за измервания, които се извършват както на място *on-site* [47], така и *in situ* [48] (което е без премахване на порция за последващо изпитване). Приложимо е за измервания *in situ*, направени както в макро (cm) скала, така и в микро (µm) скала [49]. Все още обаче има някои нерешени въпроси за *in situ* измерванията. Например за полеви почви не е ясно дали *in situ* и съответните лабораторни измервания трябва да се очаква да са съпоставими, когато порцията за лабораторно измерване може да е изсушена, пресята или променена по друг начин. Подобно обработване може ясно да повлияе на очевидното „изместване“ между лабораторните и *in situ* измервания, и от своя страна да повлияе на оценката на неопределеността. Подобен проблем възниква за специфичното приложение при измервания на радиоактивността *in situ*, при което лабораторните измервания обикновено се извършват върху далеч по-малка порция, отколкото е изследвана чрез измерване *in situ* на гама лъчи, например [50].

Приложение А: Примери

Въведение

Най-ефективният начин да се обяснят методологиите, описани в основния текст на това Ръководство, е да се покажат практически примери. Тези примери нямат за цел да обхванат всички обстоятелства, а да покажат как общите принципи могат да се прилагат при различни ситуации в редица различни сектори. Те включват храни (производство и търговия на дребно), храни за животни и материали от околната среда (почва и вода). Всички примери са структурирани в един и същ основен формат, така че да подпомогнат разбирането и съпоставимостта.

Забележка: За да може да се проверят изчисленията, тези примери показват повече цифри, отколкото обикновено се докладват за неопределеността на измерването. На практика рядко е полезно да се цитират повече от две значещи цифри при докладването на неопределеността на измерванията ([1], т. 9.5.1).

Пример А1: Нитрати в маруля, отглеждана в оранжерия

Измервана величина				Оценка на неопределеност		
Аналит/ Техника	Единица ¹	Сектор /Матрица	Обект/и на вземане на проба	Цел	Модел	Статистика
Нитрати/ екстракция с топла вода и определене с HPLC	mg kg ⁻¹ /както е получе- на/	Храни/ Маруля	1 гнездо/ насаждение от маруля сорт Айсберг, отгледано в оранжерия	Неопределено ст - обща от измерване, от вземане на проба и аналитична	Емпиричен – метод на дублиране	Устойчива ANOVA за стойностите, изразени като концентрация

1 Обхват

Изчисляване на неопределеността на измерване, включваща приносите от вземането на проби и анализ за рутинен контрол на маруля, отглеждана в оранжерия чрез използване на стандартен протокол за вземане на проби.

2 Сценарий и обект на вземане на проби

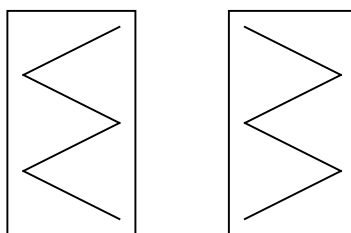
Нитратите са от съществено значение за нормалното развитие на растенията; същевременно обаче има опасения за човешкото здраве, свързани с консумацията на растения с повишени нива на нитрати. Концентрациите на нитрати в маруля се контролират редовно в съответствие с изискванията на ЕС. Оценките за концентрация на нитрати се правят за всяко „гнездо“ от около 20 000 растения и резултатът за всяко „гнездо“ се използва индивидуално при оценяване на съответствието със съответния регламент. Следователно всяко гнездо се счита за обект за вземане на проби, а не за отделно растение. За да се направи надеждно сравнение на измерените концентрации на нитрати спрямо европейската регулаторна граница [51] (4500 mg kg⁻¹) е прероръчително да се направи оценка на неопределеността на измерване.

3 Протокол за вземане на проби

Приетият протокол за тази цел определя, че една съставна проба се приготвя от 10 глави маруля, събрани от всяко гнездо [52]. Марулите се избират чрез следване на W образна форма или пет точкова форма за гнездото, което се изследва. Този протокол се прилага за всички гнезда, независимо от размера. Пробите са взети сутрин и са транспортирани до договорената аналитична лаборатория, замръзени в кутии, в рамките на 24 часа след вземане на пробата.

4 Метод на изследване – метод на дублиране (Раздел 9.4.2)

Минимум осем обекта са избрани за включване в протокола за оценка на неопределеността. За всяко от тези гнезда е взета втора проба от 10 марули (S2) в допълнение към рутинната проба (S1). Тази дублирана проба е взета по начин, който отразява дисперсията, която може да възникне поради неяснотите в протокола за вземане на проби, например позициониране на местоположението на W образната форма и нейната ориентация.

Фигура А1.1: Пример за 'метод на дублиране'

Пример как може да се приложи дублиращият метод. Използвайки W образната форма като пример, протоколът определя формата, но не и позицията или ориентацията. „W“ е еднакво вероятно да започне отляво или отдясно. Десет марули се вземат следвайки линията на W, за да се получи съставна проба от един обект.

5 Вземане на проби и анализ в лабораторията

Първичните проби са замразени при получаване в лабораторията. Марулята (инкремент) от всяка проба, която се състои от 10 глави се нарязва на четири равни четвъртинки като две четвъртинки се запазват. Това се повтаря за всеки от 10-те инкремента в пробата. Получените 20 четвъртинки се поставят в процесор на Hobart и се смесват за получаване на съставна проба. От нея се вземат две аналитични порции за изпитване (10 g). Всяка порция за изпитване се екстрахира с гореща вода и концентрацията на нитрати се определя чрез HPLC (с ултравиолетов детектор). Пробите за контрол на качеството (чрез метода на стандартна добавка) са анализирани едновременно с реалните проби. Не са открити значителни аналитични измествания и затова се счита, че за получените данни не е необходима корекцията за изместване. Първоначалните стойности от измерване, използвани за оценка на неопределеността, са подходящо закръглени като няма ограничение за използване на стойности по-малки от нула или от границата на откриване.

6 Резултати

Най-добрите оценки на концентрацията на нитрати на всеки от осемте обекта за вземане на проби са показани в Таблица А1.1.

Таблица А1.1: Измервания на концентрацията (mg kg^{-1}) на нитрати в осем дублирани проби. Дублираните проби са обозначени с S1 и S2. По същия начин, дублиращите анализи са обозначени с A1 и A2. Следователно, DS1A2 (стойност 4754 mg kg^{-1}) е анализ 2, на проба 1 от обект за вземане на проби D

Обект на вземане на проба	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A	3898	4139	4466	4693
B	3910	3993	4201	4126
C	5708	5903	4061	3782
D	5028	4754	5450	5416
E	4640	4401	4248	4191
F	5182	5023	4662	4839
G	3028	3224	3023	2901
H	3966	4283	4131	3788

Преди прилагането на статистически методи е полезно да се прегледат данните, за да се установят общите нива на променливост. Дублираните аналитични анализи (например BS1A1 и BS1A2) обикновено се различават в рамките на 300 mg kg^{-1} един от друг, което предполага аналитична прецизност по-малка от 10 %. Дублираните проби (например DS1 и DS2) са с по-малка степен на съгласуване, но обикновено се различават с по-малко от 20 %. Въпреки това, един обект (C) показва по-голяма разлика, което предполага стойност „беглец“.

Количественото определяне на случайния компонент на неопределеността на измерване и двата негови основни компонента (вземане на проби и анализ) е извършено с помощта на устойчив дисперсионен анализ (RANOVA [54], Приложение С3), с резултати, представени на Фигура. А1.2. Тук е използвана устойчива ANOVA, тъй като в тази сравнително добре контролирана среда, стойностите „бегълци“ за обектите се разглеждат по-скоро като аномалии, отколкото като отражение на типичната статистика на разпределението.

Забележка: Устойчивите методи *не* трябва да се използват, когато „бегълците“ са очевидна част от типичната популация на взети инкременти или обекти за вземане на проби, с изключение на случаите, в които специфичното прилагане не позволява ненормални разпределения за част от приетата структура на грешките ([33,23]).

Фигура А1.2: Резултати от Класическа и Устойчива ANOVA за данните от Таблица А1.1

РЕЗУЛТАТИ КЛАСИЧЕСКА ANOVA				
Средна стойност = 4345,5625				
Стандартно отклонение (Общо) = 774,5296				
Сума на квадратите = 12577113 4471511 351320				
	Между-обектите	Вземане на проби	Анализ	
Стандартно отклонение	556,2804	518,16089	148,18063	
Процентна дисперсия	51,583582	44,756204	3,6602174	
РЕЗУЛТАТИ УСТОЙЧИВА ANOVA:				
Средна стойност = 4408,3237				
Стандартно отклонение (Общо) = 670,57617				
	Между-обектите	Вземане на проби	Анализ	Измерване
Стандартно отклонение	565,39868	319,04834	167,94308	360,5506
Процентна дисперсия	71,090791	22,636889	6,2723172	28,909209
Относителна неопределеност	—	14,474814	7,6193626	16,357719
(% при 95 % доверителна вероятност)				

Резултатите от ANOVA за получените данни са при балансиран експериментален модел ($n = 8$, Таблица А1.1). За сравнение са дадени класически и устойчиви оценки. Оценките на стандартното отклонение се изчисляват за „между-обекти“ ($s_{\text{between-target}}$), „в рамките на обекта“ (s_{samp}) и в рамките на химическия анализ (s_{anal}). Резултатите са в същите концентрационни единици както и входните данни (т.е. mg kg^{-1} в този случай).

Резултатите, получени чрез оценки с устойчива ANOVA дават:

$$s_{\text{samp}} = 319,05 \text{ mg kg}^{-1}$$

$$s_{anal} = 167,94 \text{ mg kg}^{-1}$$

Уравнение 1 може да бъде използвано за изчисляване:

$$s_{mean} = \sqrt{s_{samp}^2 + s_{anal}^2} = 360,55 \text{ mg.kg}^{-1}$$

Полученото може да се използва за оценка на случайния компонент на стандартната неопределеност (u).

Разширената относителна неопределеност се получава чрез Уравнение 4 (стр. 22) като:

$$U_{meas}' = 2 \cdot 100 \cdot 360,55 / 4408 = 16,4 \% \text{ (от стойността на концентрацията)}$$

Разширената относителна неопределеност (случайния компонент), която се дължи само на вземане на проби, се дава подобно чрез:

$$U_{samp}' = 2 \cdot 100 \cdot 319,05 / 4408 = 14,5 \%$$

За сравнение, приноса от аналитичното определяне (случайния компонент) към разширената неопределеност се дава чрез:

$$U_{anal}' = 2 \cdot 100 \cdot 167,94 / 4408 = 7,6 \%$$

Тази стойност е по-малка от нормалните граници, зададени при вътрешния контрол на качеството на аналитичните резултати (т.е. 10 %).

Оценките за аналитичния добив не са статистически различни от 100 % аналитичен добив (т.е. не е открито изместване в аналитичните резултати). Следователно за този пример не е извършено допълнително отчитане на неопределеност, свързана с изместване при аналитичното определяне.

7 Коментари

Тази оценка на неопределеността не включва оценка на възможно изместване от вземането на проби.

8 Оценяване на пригодност за целта за тези измервания

Използваният първоначално критерий за пригодност за целта е основан на процент от общата дисперсия (Раздел 16.2). При използване на RANOVA, програмата изчислява колко е приноса към общата дисперсия (като процент) на дисперсията от „между обектите“, в „рамките на обектите“ (или вземането на проби) и „аналитичната дисперсия“ (Фигура А1.2). За това изследване на нитрати в маруля максималният принос към общата дисперсия е от дисперсията „между обектите“ (71,1 %). Чрез комбиниране на приносите от вземане на проби (22,6 %) и от аналитичното определяне (6,3 %) е ясно, че приноса от общия процес на измерване е 28,9 % от общата дисперсия. Това е малко по-голямо от идеалните 20 %. В дисперсията на това измерване, доминиращият фактор е от вземането на проби, на който се дължат 78,2 %.

Пригодността за целта може да се оцени и чрез използване на методология за оптимизираната неопределеност (OU). Този метод при оценката на „пригодност за целта“ акцентира върху финансови аспекти (Раздел 16.3) [54]. В този случай това може да се покаже като съставната проба се увеличи от 10 на 40 марули, за да се достигне „пригодност за целта“ (Приложение Е и [55]).

9 Докладване и интерпретация

За всяко гнездо от маруля (обект за вземане на проби) концентрацията на нитратите в съставната проба от 10 марули се сравнява с граничната стойност (4500 mg kg^{-1}). Всяка концентрация на нитрати трябва да бъде отчетена с присъединена неопределеност на (16,4 % от измерената стойност) Таблица А1.2. Интерпретацията дали всяка партида надвишава граничната стойност въз основа на данните от измерване и присъединената към тях неопределеност зависи от формулировката на съответния регламент [42].

10 Обобщение

Неопределеност на измерване		
Вземане на проби	Аналитична	Обща
14,5 %	7,6 %	16,4 %

Таблица А1.2 Отчетена концентрация на нитрати за всяка партида с присъединена неопределеност на измерване

Обект за вземане на проби	S1A1	Разширена неопределеност
A	3898	639.3
B	3910	641.2
C	5708	936.1
D	5028	824.6
E	4640	761.0
F	5182	849.8
G	3028	496.6
H	3966	650.4

Концентрациите на нитрати за S1A1 (рутинна проба) са показани с присъединените неопределености (изчислени от $U = 16,4 \%$). Например, обектът F има стойност на измерваната величина (или „истинска стойност“) между 4332 mg kg^{-1} и 6032 mg kg^{-1} .

Пример А2: Олово в повърхностен слой замърсена почва

Измервана величина				Оценка на неопределеността		
Аналит/ Техника	Единица на измер- ване	Сектор/Матрица	Обект/и на вземане на проба	Цел	Подход	Статистика
Общо олово / ICP-AES	mg kg ⁻¹ на суха база	Околна среда/ повърхностен слой почва	100 обекта – всеки с площ 30 m x 30 m, на дълбочина от 0 до 150 mm	Неопределе- ност - обща от измерване, вземане на проба и от аналитично определяне Фактор на неопределе- ност	Емпири- чен - метод на дублиране	Устойчива ANOVA за концентра- ционните стойности & Класическа ANOVA след log- трансфор- мация

1 Обхват

Оценаване на неопределеността от измерване и приносите от вземане на проби и анализ за всеки от 100-те различни обекта за вземане на проби в рамките на един парцел чрез използване на общ протокол за вземане на проби.

2 Сценарий и обект на вземане на проби

Проведено е изследване на площ от 9 ha като част от оценка на парцел за потенциален жилищен терен [56]. Установено е, че най-важният аналитичен елемент, който представлява риск за човешкото здраве е олово. За да се сравни концентрацията на олово в почвата с съществуващата национална регулаторна граница (450 mg kg⁻¹), е необходимо да се направи оценка на концентрацията на олово и неопределеността на измерването за всеки от 100-те обекта за вземане на проби.

3 Протокол за вземане на проби

Сто проби от повърхностния слой почва (номинална дълбочина 0–150 mm) са взети с ръчна пробовземна сонда (диаметър 25 mm) от 100 места. Тези места са определени като терена е разделен като решетка с разстояние между пробите 30 m (таблица А2.1) и следователно всяко място представлява каре с площ от 30 m x 30 m. Проучването е проведено с помощта на ролетка и компас.

4 Модел на изследване – метод на дублиране (Раздел 9.4.2)

За десет от пробите (т.е. 10 % от общия брой) на произволно избрани места са взети дублирани проби, като се използва балансиран модел (Фигура 2). Дублираните проби са взети на разстояние 3 m от първоначалната проба, в произволна посока. Това има за цел да отрази двусмислието в протокола за вземане на проби, неопределеността при локализиране на целта за вземане на проби (напр. грешка в изследването), както и ефекта на дребномащабната хетерогенност върху измерената концентрация в обекта за

вземане на проба. Шест сертифицирани референтни материали за почва (CRM) са избрани за анализ, за да се оцени аналитичното изместване в концентрационния обхват.

5 Вземане на проби и анализ в лабораторията

Първичните проби са изсушени през нощта при 60 °C, стрити, пресяти за отстраняване на частици с естествен размер на зърното по-голям от 2 mm (въз основа на дефиницията на почвата). Пресятите проби (< 2 mm) са смлени (95 % <100 µm) и смесени. Вzeti са порции за изпитване от 0,25 g и са разтворени в азотна и перхлорна киселина преди определянето на оловото чрез ICP-AES [57]. Измерванията са обект на пълен анализ на качеството на анализа (AQC) и са коригирани за концентрация с реагентни празни проби, когато тези стойности са статистически различни от нула. Първоначалните стойности за измерване, използвани за оценка на неопределеността, не са закръглени, като стойности по-малки от нула или от границата на откриване не са отстранени.

6 Резултати

6.1 Първоначална оценка на относителната неопределеност

Най-добрите оценки на концентрацията на олово на всяко от 100-те целеви местоположения са показани във формата на карта (Таблица А2.1).

Таблица А2.1: Измерени концентрации на олово за всеки обект на вземане на проба от мрежата на обектите (mg kg⁻¹), показан чрез актуалните координати, използвани в регулярната мрежа на обектите за вземане на проби (на разстояние 30 m). Те показват висока степен на променливост между местоположенията с приблизителен фактор 10. Променливостта в тези 10 местоположения, избрани случайно (т.е. А4, В7, С1, D9, Е8, F7, G7, H5, I9 и J5) са използвани за оценка на неопределеността, дължаща се на вземане на проби (Таблица А2.2). Тази дисперсия в рамките на обекта е значителна (т.е. фактор 2), но значително по-малка от дисперсията между обектите.

Ред	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	474	287	250	338	212	458	713	125	77	168
2	378	3590	260	152	197	711	165	69	206	126
3	327	197	240	159	327	264	105	137	131	102
4	787	207	197	87	254	1840	78	102	71	107
5	395	165	188	344	314	302	284	89	87	83
6	453	371	155	462	258	245	237	173	152	83
7	72	470	194	82.5	162	441	199	326	290	164
8	71	101	108	521	218	327	540	132	258	246
9	72	188	104	463	482	228	135	285	181	146
10	89	366	495	779	60	206	56	135	137	149

Четири измервания от балансирания модел за всеки от 10-те обекта за вземане на проби, избрани за дублиране, са използвани за оценка на неопределеността (Таблица А2.2). Визуалната проверка на данните позволява първоначална качествена оценка на относителното значение на двата източника на неопределеност на измерването. Ниското ниво на съгласуване между стойностите на концентрацията за някои от

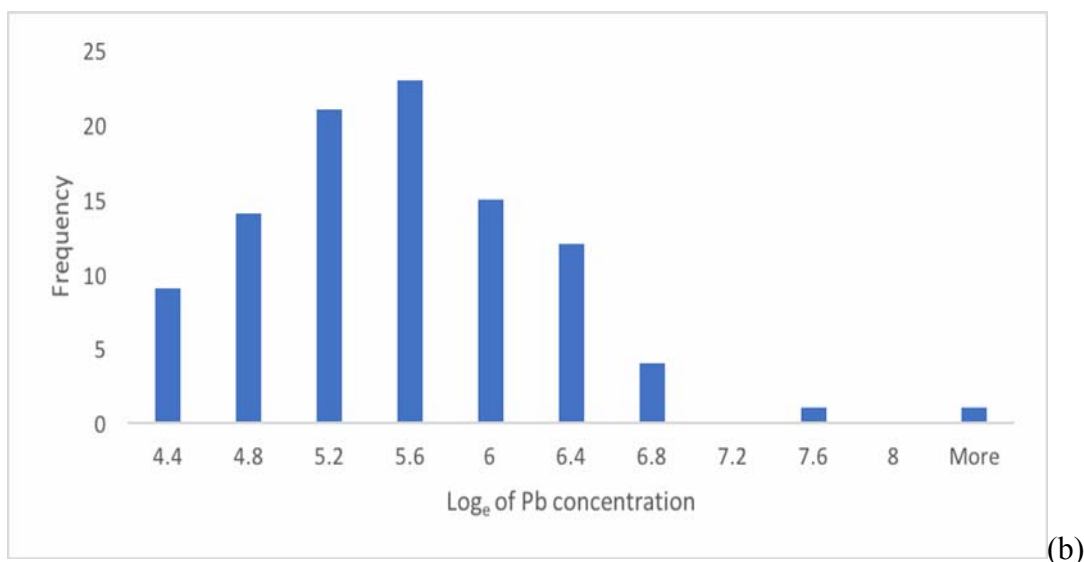
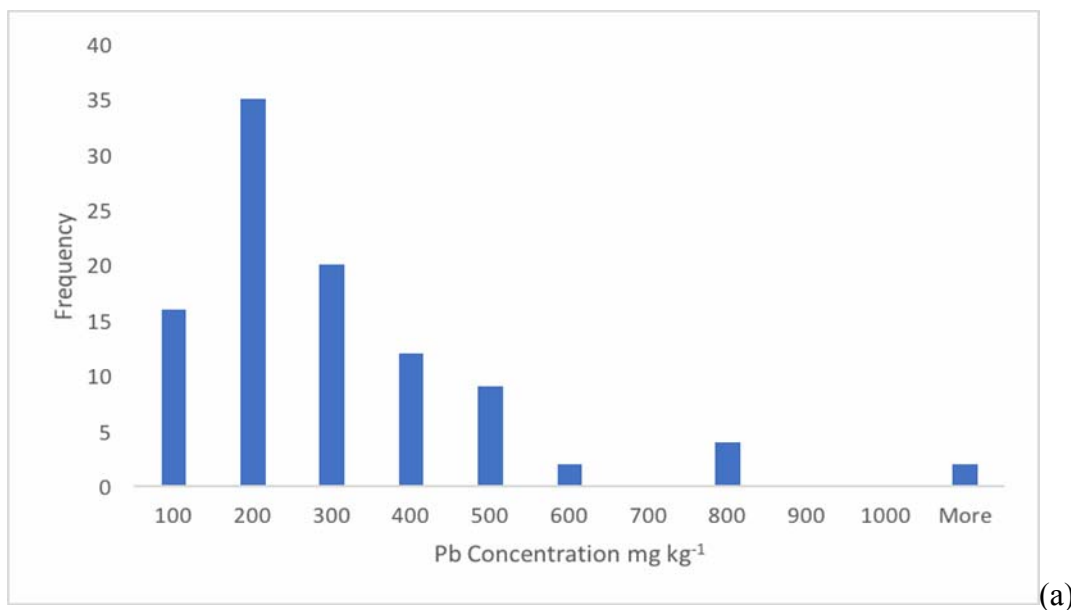
дублиращите проби е показателно за високо ниво на неопределеност, дължаща се на вземане на проби (например S1 в сравнение със S2 за обект „D9“). Съгласуването на аналитичните резултати между дублираните обекти (A1 и A2) обаче като цяло е много по-добро за повечето проби (< 10 % разлика), отколкото това между дублираните проби.

Таблица А2.2: Измервания на концентрация (mg kg^{-1}) на олово за 10 дублирани проби от 100 обекта за вземане на проби при изследване на замърсения терен (Таблица А2.1). Дублираните проби са етикетираны като S1 и S2. По същия начин, дублираните анализи са етикетирани като A1 и A2. Следователно, D9S1A2 (стойност 702 mg kg^{-1}) е анализ 2 от проба 1 от обект за вземане на проби D9. Стойностите са закръглени за яснота и използване за следващи изчисления, но като цяло се препоръчва за тези изчисления да се използват незакръглени стойности.

Обект на вземане на проби	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
A4	787	769	811	780
B7	338	327	651	563
C1	289	297	211	204
D9	662	702	238	246
E8	229	215	208	218
F7	346	374	525	520
G7	324	321	77	73
H5	56	61	116	120
I9	189	189	176	168
J5	61	61	91	119

Визуалната проверка на хистограмата на измерените стойности за концентрация на олово спрямо местоположението (Фиг. А2.1а) показва, че честотното разпределение е с положителна асиметрия. Тази асиметрия може да бъде отстранена до голяма степен чрез въвеждане на натуралните логаритми на тези стойности на измерване, което води до разпределение, което е приблизително нормално (Фиг. А2.1b).

Фиг. А2.1 Хистограма на концентрацията на Pb (в mg kg^{-1}) измерена за 100 проби почва, показана на фиг. (а) в оригинална линейна скала и фиг. (b) след трансформиране в натурални логаритми.



Използвайки оригиналните нетрансформирани стойности на измерване (Таблица А2.2), случайният компонент на неопределеността на измерване и два от основните й компоненти (вземане на проби и анализ) могат да бъдат количествено определени с помощта на устойчив дисперсионен анализ (използвайки например програмата RANOVA2 [53]). Устойчивата статистика предполага основно нормално разпределение, но включва „бегълци“, които са очевидни в тези данни (напр. обект А4, дублираща проба D9S1/S2, аналитично дублиране B7S2A1/ A2) и в повечето подобни набори от данни [33] (но виж Забележка в Пример А1, раздел 6). Оценките за неопределеност са осреднени за 10-те обекта, като се приема, че неопределеността не се променя значително в този обхват на концентрации. Неопределеността е изразена в относителни единици, така че да е приложима в този обхват на концентрации (Раздел 14.3).

Извличайки устойчивите оценки от тези резултати (Фиг. А2.2) се получава:

$$s_{\text{sampling}} = 123,8 \text{ mg kg}^{-1}$$

$$s_{\text{analytical}} = 11,1 \text{ mg kg}^{-1}$$

Уравнение 1 може да се използва за да се изчисли:

$$s_{meas} = \sqrt{s_{sampling}^2 + s_{analytical}^2} = 124,3 \text{ mg.kg}^{-1}$$

Полученото може да се използва за оценяване на случайния компонент на стандартната неопределеност (u).

Разширената относителна неопределеност се дава чрез Уравнение 4 (стр. 22), с множител на покритие 2 като:

$$U_{meas}' = 2 * 100 * 124,3 / 297,3 = 83,63 \% \text{ (от концентрационната стойност)}$$

Разширената относителна неопределеност, дължаща се само на вземане на проби, (случаен компонент) се дава подобно чрез:

$$U_{sampling}' = 2 * 100 * 123,8 / 297,3 = 83,29 \%$$

Фигура А2.2: Резултати от RANOVA2 за данните, получени при балансирания експериментален дизайн, приложен към оригиналните измерени стойности ($n = 10$, Таблица А2.2). Тя показва оценките чрез класическа и устойчива статистика на средната стойност и на дисперсиите на компонентите в статистическия модел (Уравнения 1 & 2), изразени като стандартни отклонения. Резултатите също показват разширения фактор на неопределеност, изчислен от $\log_e$ -трансформирани стойности (на осма линия), разгледани в Раздел 6.2 по-долу.

Класическа ANOVA

Средна стойност	317.8	No. Обекти	10
Общо стандартно отклонение Sdev	240.19		
	<u>Между обектите</u>	<u>Вземане на проби</u>	<u>Анализ</u> <u>Измерване</u>
Стандартно отклонение	197,55	135,43	17,99 136,62
% от общата дисперсия	67,65	31,79	0,56 32,35
Разширена относителна неопределеност (95 %)		85,23	11,32 85,98
Фактор на неопределеност (95 %)		2,6032	1,12 2,6207

Устойчива ANOVA

Средна стойност	297,31		
Общо стандартно отклонение Sdev	218,49		
	<u>Между обектите</u>	<u>Вземане на проби</u>	<u>Анализ</u> <u>Измерване</u>
Стандартно отклонение	179,67	123,81	11,144 124,31
% от общата дисперсия	67,63	32,11	0,26 32,37
Разширена относителна неопределеност (95 %)		83,29	7,50 83,63

За сравнение са дадени оценки чрез класическа и устойчива статистика. Оценките на стандартното отклонение се изчисляват за „между-обектите“ ($s_{bin-target}$), „в обектите“ ($s_{sampling}$) и за химичния анализ

($S_{analytical}$). Резултатите са в същите концентрационни единици като входните данни (т.е. mg kg^{-1} в този случай), с изключение на процента за общата дисперсия, разширената относителна неопределеност и разширения фактор на неопределеност ($^F U$).

За сравнение, разширената неопределеност за аналитичния принос (случайния компонент) се дава чрез:

$$U_{analytical}' = 2 * 100 * 11,1 / 297,3 = 7,5 \%$$

Тази стойност е по-малка от типичните граници, определени в рамките на вътрешния контрол на качеството (т.е. 10 %).

6.2 Логаритмично трансформирани стойности и Фактор на неопределеност

Вторият начин за оценка на неопределеността е чрез логаритмична трансформация на измерените стойности (Таблица A2.2) като обикновено се използват натурални логаритми (с абревиатура $\ln$ или $\log_e$), при допускане, че те са логаритмично-нормално разпределени. Хистограмата (Фиг. A2.1) показва, че дисперсията между обектите е приблизително лог-нормална, но в идеалния случай трябва да оценим честотното разпределение на дисперсията при вземане на проби за всеки обект. Само с десет дублиращи проби в този пример, не е възможно пълно да се характеризира разпределението на пробата. Обаче, необичайно голямата пропорция на средните измервания от дублираните проби за два обекта (4,3 за G7 и 2,8 за D9), предполага положителна асиметрия, свързана с лог-нормално разпределение за променливостта на пробата, подобно на това на дисперсията между обектите (фиг. A2.1). Освен това и двата типа дисперсии до голяма степен се контролират от хетерогенността на анализа, за която е показано, че често е с подобна форма на честотно разпределение в широк диапазон от пространствени скали [58].

Стойностите, които са изчислени чрез прилагане на класическа ANOVA за логаритмично трансформирани стойности са дадени в Таблица A2.3. Средната стойност в логаритмичното пространство (5,478), дава геометрична средна стойност ($239,4 \text{ mg/kg} = e^{5,478}$). Измереното стандартно отклонение на логаритмично трансформирани стойности ($s_{G, meas} = 0,4817$) може да се използва за изчисляване на разширения фактор на неопределеност ($2,6207 = e^{2*0,4817}$) използвайки Уравнение 5.

$$^F U = \exp(2s_G)$$

Уравнение 5 (повторено от Раздел 9.5.3)

Това изчисление може също да бъде направено автоматично с програма ANOVA, която трансформира логаритмично входните данни (изходни във Фиг. A2.2, линия 8) [53].

Таблица A2.3. Изходни данни от Класическа ANOVA, приложена към натуралните логаритми на измерените стойности за концентрациите в Таблица A2.2.

Средна стойност	5,478			
Общо стандартно отклонение				
Sdev	0,82337			
	<u>Между обектите</u>	<u>Вземане на проби</u>	<u>Анализ</u>	<u>Измерване</u>
Стандартно отклонение	0,66775	0,4784	0,0567	0,4817
% от общата дисперсия	65,77	33,76	0,47	34,23

За този пример стойността на $^F U_{\text{meas}}$ е 2,62. Този фактор на неопределеност е очевидно доминиран от приноса, дължащ се на вземане на проби, $^F U_{\text{sampling}}$, който е 2,60. Този компонент е показан директно от изходните данни на ANOVA (Фигура 2.2, линия 8). Той може също да се изчисли директно като 2,6034 ($= e^{2 \times 0.4784}$) чрез поставяне на стойността за $S_{G, \text{sampling}}$ ($= 0,4784$ в Таблица А2.3) в Уравнение 5.

Таблица А2.4: Граници на доверителен интервал (долна LCL и горна UCL) и доверителен интервал (CI), изчислени за номиналната измерена стойност на концентрацията от 300 mg kg⁻¹, когато неопределеността на измерване е изразена или като разширена относителна неопределеност (U') или като фактор на разширената неопределеност ($^F U$). Много по-високата UCL за $^F U$ подхода отразява по-добре положителната асиметрия на базовото честотно разпределение (Фиг. А2.1)

	Стойност	LCL	Изчисляване на LCL	UCL	Изчисляване на UCL	CI около измерената стойност
Единица на измерване		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹
U'	83,6 %	49	300 – 83,6 %	551	300 + 83,6 %	± 251
$^F U$	2,62	115	300/2,62	784	300 x 2,62	-185, + 484

Полезен начин за сравняване на тези два подхода за изчисляване и изразяване на неопределеността е сравняването на получения 95 % доверителен интервал (Таблица А2.4). За типично измерена стойност на концентрацията на олово от 300 mg kg⁻¹, разширената неопределеност от 83,6 %, дава долна граница на доверителния интервал (LCL) от 49 mg kg⁻¹ (т.е. 300 - 83,6 %) и горна граница на доверителния интервал (UCL) от 551 mg kg⁻¹ (т.е. 300 + 83,6%). Това дава симетричен доверителен интервал ± 251 mg kg⁻¹. Обаче, използвайки подхода с фактор на неопределеност, LCL е 115 mg kg⁻¹ (т.е. 300/2,62), а UCL е 784 mg kg⁻¹ (т.е. 300 × 2,62). Този доверителен интервал е ясно асиметричен около измерената стойност: от -185 mg kg⁻¹ до + 484 mg kg⁻¹. Тази положителна асиметрия отразява предположенията, направени относно разпределението на първоначалните резултати от измерванията (Фиг. А2.1а). Подходът с използване на фактор на неопределеност е много по-интегриран към няколкото много високи стойности, като UCL достига до 784, а не само до 551 mg kg⁻¹, и следователно е по-представителен за разсейването на първоначалните измервания. Освен това честотното разпределение на първоначалните стойности на измерването предполага, че има повече от 10 % стойности „бегълци“, което е границата за надеждна оценка на неопределеността, използвайки в случая устойчива ANOVA [53]. И двата от тези подходи предполагат, че определянето на фактор на неопределеността е по-надежден в този случай.

6.3 Изчисляване на относителната неопределеност от фактора на неопределеност

Въпреки че фактора на неопределеност понякога е най-надеждният начин за изразяване на неопределеността на измерването, той също може да бъде полезен при изразяване на неопределеността като относителна, което е по-приложимо. Относителната неопределеност (u') обикновено се изразява като процент (Уравнение 4, стр. 22), но може да се изрази и като част от единицата. Както е описано в Раздел 9.5.3, дробната стойност на u' може да бъде изчислена от стандартното отклонение на натуралните логаритми на измерваните стойности ($s(\ln(x)) = s_G$), като се използва връзката:

$$u' = \sqrt{\exp(s_G^2) - 1}$$

В този пример където $s_{G, meas}$ е 0,4817, чрез уравнението се получава u' 0,5111 (т.е. 51 %). Тъй като u' е по-голямо от определената граници от 20 %, (т.е. $u' > 0,2$), не може да се умножи по 2, за да даде разширената неопределеност.

6.4 Включване на аналитично изместване

Аналитичното изместване е оценено като 3,41 % ($\pm 1,34$ %) използвайки линейна функционална връзка [59], установена между измерените стойности на сертифицираните стойности на шест CRMс (Таблица A2.5).

Понастоящем няма консенсус за най-добрия начин да се комбинират случайните и систематични ефекти при оценяване на неопределеността, макар че са идентифицирани четири възможности [22]. Едната възможност [37] е да се вземе оцененото аналитично изместване (напр. 3,41 %) като типична стойност за участниците в междуорганизационно изпитване. Ако това изместване и неговата собствена неопределеност (1,34 %) се добавят към случайния компонент на неопределеността (използвайки сумата от квадрати), тя ще увеличи дисперсията до тази, която би била намерена в такова изпитване. Логиката на този подход е, че допълнителната неопределеност, която обикновено се открива при сравнения между организации, се дължи на неподозирани измествания във всяка организация. Когато може да се направи оценка на допълнителната дисперсия, причинена от тези измествания между различните лаборатории, тя може да се добави към произволния компонент на дадена организация. В този случай стандартната относителна аналитична неопределеност се увеличава до 5,24 % [= $(3,75^2 + 3,41^2 + 1,34^2)^{0.5}$]. Разширената аналитична неопределеност (10,48 %) следователно е по-голяма от целевата аналитичната стойност от 10 %, но може също така да бъде полезно сравнението с независима оценка на неопределеността на аналитичните измервания, направена в лабораторията. По този начин разширената неопределеност за цялото измерване се увеличава до 83,95 % [= $(83,29^2 + 10,48^2)^{0.5}$], което на практика е идентично с чисто случайния компонент от 83,63 %. Използвайки подхода с фактора на неопределеност, приносът на аналитичните измествания също би бил незначителен в този пример. В случаите, когато той не е пренебрежимо малък, може да бъде добавен към $^F U$, използвайки публикувани методи [21].

Таблица A2.5: Измерени стойности и сертифицирани концентрации на олово на CRMс за оценка на изместването на аналитичния метод

CRM наимено- вание ($n=4$)	Средна стойност (mg kg^{-1})	Стандартно отклонение (mg kg^{-1})	Сертифицирана стойност (mg kg^{-1})	U на сертифици- раната стойност (95 % доверителен интервал)
NIST2709	19,7	3,2	18,9	0,5
NIST2710	5352,0	138,0	5532,0	80,0
NIST2711	1121,4	14,7	1162,0	31,0
BCR141	34,4	3,9	29,4	2,6
BCR142	36,2	4,6	37,8	1,9
BCR143	1297,5	33,0	1333,0	39,0

7 Коментари

Тази оценка на неопределеността не отчита други неоткрити измествания от вземане на проби (Раздел 9.4.2). Въпреки това, тъй като неопределеността често е доминирана от хетерогенността на обекта за вземане на проби, може да се приеме, че въвеждането на допълнителната неопределеност от измествания при вземане на проби, често е незначителна при сравнение (както е показано за аналитичните измествания). Когато се изисква най-високо качество на оценката на неопределеността, поради вероятно потенциално големи финансови последици от подценяването ѝ, може да е за предпочитане да се използва един от по-сложните методи, използващи множество проби и/или протоколи (Таблица 5).

Ако измерваната величина (или истинската стойност) е определена като средна концентрация на олово в целия обект, неопределеността би трябвало да включва приноса от стандартната грешка на изчислената средна стойност, изразена като $s_{total} / \sqrt{n}$. За този пример s_{total} е 403 mg kg^{-1} , $n = 100$ (Таблица А2.1) и следователно неопределеността по отношение на средната стойност ($291,9 \text{ mg kg}^{-1}$) е 27,6 % от стойността при 95 % доверителна вероятност. Тази стойност може да бъде изчислена, без да се знае индивидуалният принос на неопределеността нито от вземането на проби, нито от анализа, и често е доминирана от $s_{between-sample}$. Като алтернатива, ако се приеме нормално log разпределение за всички 100 стойности на измерване (Таблица А2.1), геометричната средна стойност е 208 mg kg^{-1} и $s_{G,total}$, общо за тези стойности е 0,733. Факторът на неопределеност FU на геометричната средна стойност е 1,158 (т.е. $\exp[2s_G/\sqrt{n}]$, използвайки Уравнение 5), което дава по-малък, но асиметричен доверителен интервал от -13,7 % до + 15,8 % от геометричната средна стойност.

8 Оценка на пригодност за целта на тези измервания

Използвайки метода „процент на общата дисперсия“ (Раздел 16.2), на резултатите от Фигура А2.1 се приписва процента от общата дисперсия ([стандартно отклонение (общо)]², което включва приносите от „между обектите“, от вземане на проби (в рамките на обекта) и от анализ (в рамките на пробата). В този конкретен пример очевидно има доминиране на дисперсията „между обектите“ (67,6 % от общата дисперсия), въпреки че това е по-малко от идеалния праг от 80 % (Раздел 16.2). Освен това, вземането на проби доминира (32,11 % от общата дисперсия) над химичния анализ (0,26 % от общата дисперсия). Дисперсията на пробата (т.е. в рамките на обекта) се определя като основен принос (99,2 %) от неопределеността в процеса на измерване, в този случай ($100 * 32,11 / [32,11 + 0,26]$).

Оценката на пригодността за целите на измерванията при изследване на замърсения терен, използвайки метода на оптимизирана неопределеност (Раздел 16.3), е описана в референции [60, 61].

9 Отчитане и интерпретация

Индивидуалните измервания на концентрацията на олово, отчетени за тези обекти, трябва да имат присъединена една стойност FU от 2,62 или стойност на U' , равна на 83,9 % от стойността на концентрацията. Това се отнася за всички тези измерени стойности (Таблица А2.1), които са поне 10 пъти по-високи от границата на аналитично откриване (оценена като 2 mg kg^{-1} в този случай). В приложения, където това не е така, неопределеността ще трябва да се изрази като функция от концентрацията [10]. Освен

това, неопределеността на средните измервания, направени за 10-те обекта, от които са взети дублиращи проби (т.е. тези, изброени в Таблица А2.2), ще има намален FU от 1,98 (т.е. $\exp(2*s_G/\sqrt{2})$), използвайки Уравнение 5), или U' оценка от 59,3 % (= 83,9/ $\sqrt{2}$).

Като е известна стойността на неопределеността, също е възможно да се направи вероятностна интерпретация на нивото на замърсеност с олово в терена [24].

10 Обобщение

	Неопределеност на измерване*		
	Вземане на проби	Аналитично определяне	Общо
FU	2,60	1,12	2,62
U'	83,3 %	10,5 %	83,9 %

* с множител на покритие 2 (при 95% доверителна вероятност)

Пример А3: Разтворено желязо в подземна вода

Измервана величина				Оценка на неопределеност		
Аналит/ техника	Единица	Сектор/ Матрица	Обект на вземане на проба	Цел	Модел	Статистика
Разтворено желязо / ICP-AES	mg l ⁻¹	Околна среда /подземна вода	Подземна вода в близост до един избран сондаж за мониторинг от водоема на подземната вода	Обща неопре- деленост	Дублирани измервания, използвани при валидиране и контрол на качеството	Метод на интервал- ни изчисле- ния в абсолют- ни единици

1 Обхват

Определяне на общата неопределеност на измерването на разтвореното желязо по време на изследване за валидиране на вземането на проби и последващ контрол на неопределеността, дължаща се на вземане на проби по време на мониторинга.

2 Сценарий и обект на вземане на проба

Чрез данни от надзорен мониторинг е идентифициран риск от влошаване на качеството поради интензивно източване на питейна вода за подземен воден обект, който е важен ресурс за питейна вода за град Århus, вторият по големина град на Дания. За контрол на тенденцията в промяната на качеството на водата е създадена оперативна програма за мониторинг.

Подземният сондаж е разположен в ледников пясъчен излив с Миоценски пясъци и глина отдолу и лед в горната част. Геологията на местоположението е усложнена от наличието на няколко местни водоносни слоя (подземни пластове от водоносни пропускливи скали или пропускливи смеси от неплътни материали) и аквитарди (геологични формации от слоеве, състоящи се от глина или от непорьозни скали, които органичават преминаването на вода от един водоносен слой в друг). Подземният сондаж е идентифициран с размери 2 km x 2 km x 10 m, като започва от 20 m – 30 m под земната повърхност. Естественото качество на подземните води е анаеробно без нитрати, със сулфати и редуцирано желязо, както и без сероводород и метан. Една от заплахите за подземния сондаж е проникването на кислород във водоносните слоеве в резултат на източването на вода и съпътстващото спадане на водното ниво.

По време на надзорния мониторинг са взети проби от девет сондажа за химичен анализ като към този момент са достъпни шест сондажа за вземане на проби. В оперативния план за мониторинг е решено да се прави мониторинг на един кладенец два пъти годишно. Целта на оперативния мониторинг е зададена така че да се осигури 95 % доверителна вероятност, за да се признае влошаване на качеството с 20 %. Решено е като основен параметър да се използва разтвореното желязо, който е чувствителен индикатор за окисление на водоносния слой (намаляваща концентрация на желязо при нарастване на окислението), а редукиционният потенциал да се използва като подкре-

пящо доказателство. Кислород, рН, електрическа проводимост на електролити и редокси потенциал са използвани като онлайн индикатори за стабилността на вземането на проби, а съдържанието на натрий, калций и хлориди като общи параметри за качество на подземните води. В примера са разгледани само двата ключови параметъра, разтворен желязо и редукси потенциал.

За постигането на целта за мониторинга се изсква неопределеността от измерване, включваща както тази от вземане на проби, така и от анализа да не е повече от 10 % (сравнение на две средни стойности за всеки две проби, 95 % доверителна вероятност, двустранен тест), съответстваща на разширена неопределеност на измерване от 20 %. За да се гарантира съответствието на програмата за мониторинг с поставената цел, първоначално е проведено изследване за валидиране на вземането на проби, включващо всички налични сондажи и въз основа на резултатите от това е създадена рутинна програма за контрол на качеството на вземане на проби, която се изпълнява с програмата за мониторинг на избраните подземни сондажи.

Свойствата на подземните сондажи са обобщени въз основа на предишни дейности по мониторинг (надзорен мониторинг). Таблица А3.1 показва обобщението за двата ключови параметъра, включително променливостта във времето и пространството, както и неопределеността на измерването (от вземане на проби и анализ).

Таблица А3.1: Ключови химични параметри за за девет подземни сондажа, получени при надзорния мониторинг

	Редокси потенциал mV	Разтворено желязо mg l ⁻¹
Средна стойност	-123	1,11
Относително стандартно отклонение	27 %	56 %
Основна причина за неопределеност	Въздействие на кислорода по време на вземане на проби и on-line измерване	Филтруване

Данните от химичния анализ показват, че съставът на подземните води е доста равномерен във времето и пространството по отношение на основните компоненти (данните не са показани, относителното стандартно отклонение е 1,9 % –16 %), докато за окислително-редукционните параметри (кислород, редокси потенциал и разтворено желязо) дисперсията е висока. Очакваните основни причини за неопределеност са посочени в таблицата за двата ключови параметъра. По време на вземане на проби те са контролирани.

3 Протокол за вземане на проби

Вземането на проби е извършено съгласно Протокол за мониторинг на подземни води на провинция Århus с постоянни, специално предназначени за целта, помпи (Grundfos MP1), които се разполагат в средата на ограденото пространство на всеки подземен сондаж. Раходът на помпите е 1-2 m³.h⁻¹ (при източване) с 10 % намаляване точно преди вземането на проба. Два от шестте сондажа са с голям диаметър на източване, снабдени с мощни помпи. За по-добро източване, те се изпомпват при разход 40-60 m³.h⁻¹ с последващо намаляване точно преди вземането на проба. Дебитите на помпата

са $1\text{--}2\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ (продухване на кладенец) с 10 % намаление непосредствено преди вземането на пробата. По време на източване на кладенеца, преди вземане на проби, промяната на качеството на водата е проследявано чрез on-line измервания на кислород, рН, електрическа проводимост и редокси потенциал до получаване на стабилни показания, след което се вземат проби. По време на вземането на проби е попълнен полеви отчет, включващ разходът и времето за изпомпване, както и данни от измерване на водното ниво.

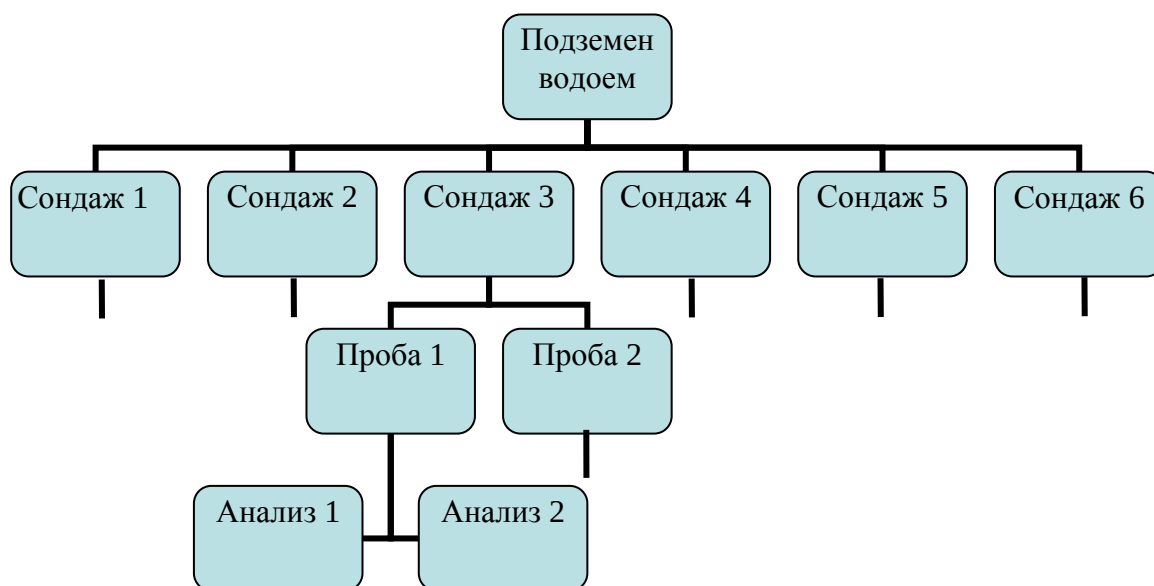
4 Модел на изследване - емпиричен

За изследване е избран емпиричният подход, за да се получат оценки за хетерогенност в подземния сондаж (дисперсия между обектите сондаж-сондаж във времето) и неопределеност на измерването, разделена на два компонента, за да покаже неопределеността, дължаща се на вземане на проби и аналитичната неопределеност.

4.1 Валидиране

Целта на програмата за валидиране е да се гарантира, че неопределеността на измерването, отговаряща на зададената цел за качество, може да бъде получена и да се опишат компонентите на неопределеността, за да се идентифицират възможностите за подобряване, ако е необходимо. Програмата за валидиране е създадена с вземане на проби от шест сондажа, две независими проби на сондаж и две под-проби на всяка проба за анализ, виж Фигура А3.1.

Фигура А3.1 Модел на плана за валидиране



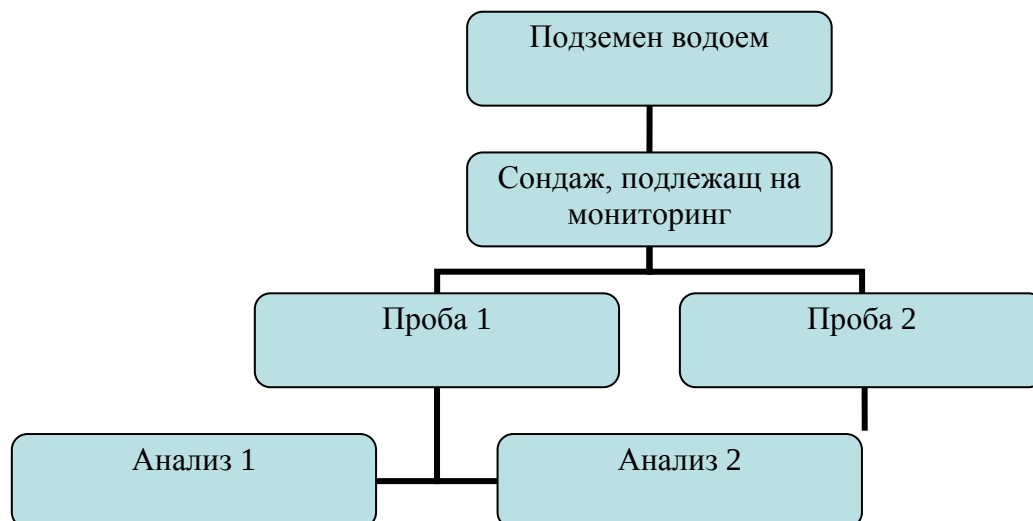
По време на изследването за валидиране в един цикъл на вземане на проба са взети общо 12 проби и 24 под-проби са анализирани.

4.2 Контрол на качеството

Целта на програмата за контрол на качеството на оперативния мониторинг е да се гарантира, че неопределеността на измерванията не се увеличава с течение на времето по време на мониторинга. Програмата за контрол на качеството е създадена след

внимателна оценка на резултатите от изследването за валидиране. Контролът на качеството е проектиран така, че да включва дублиращи проби, всяка с дублиран анализ, по време на едно от двете вземания на проби, включени в годишната програма за мониторинг, виж Фигура А3.2. В първата фаза на програмата за контрол на качеството са включени общо шест случая на вземане на проби с 12 проби и 24 под-проби за анализ.

Фигура А3.2 Модел на плана за контрол на качеството, показан за едно вземане на проба



5 Вземане на под-проби и последващ анализ

Предварителната обработка на пробата и последващото аналитично определяне за двата ключови параметъра (редокси-потенциал и разтворено желязо) са показани в Таблица А3.2.

Таблица А3.2: Предварителна обработка и аналитична програма

	Редокси потенциал	Разтворено желязо
Предварителна обработка	On-line анализ	On-line филтруване, стабилизиране с азотна киселина, лабораторен анализ

5.1 Вземане на под-проби и предварителна обработка на пробите

Дублираните on-line измервания /взетите под-проби за лабораторен анализ са направени чрез разделяне на притока за вземане на проби и обработване на всеки приток независимо. Това означава, че „аналитичната неопределеност“, получена чрез модела на дублиране, включва също вземане на под-проби, предварителна обработка, като филтруване и транспортиране. Оценка на аналитичната неопределеност може да бъде получена самостоятелно и от данните от лабораторния контрол на качеството, виж Раздел 5.3.

Пробите са филтрирани on-line, изключвайки кислорода през 0,45 µm целулозно-ацетатни мембранни филтри, а под-пробите са консервирани чрез подкисляване с азотна киселина на място за последващ анализ на метали. Подпробите са съхранени в

полиетиленови контейнери на тъмно при температура под 10 °C по време на транспортиране до аналитичната лаборатория.

5.2 Анализ в лаборатория

Анализите са извършени в независима, акредитирана (по ISO/IEC 17025) лаборатория, използвайки методи в обхвата на акредитация, които са обект на изисквания контрол за осигуряване на качеството и аналитичен контрол на качеството. Методите и данните за резултатите от контрола на качеството са дадени в Таблица А3.3.

Таблица А3.3: Методи и данни от изпълнението на извършения аналитичен контрол на качеството за лабораторни анализи за ниво > 0,2 mg l⁻¹.

	Метод	Повторяемост y_{sr}	Възпроизводимост в лабораторията, s_{Rw}	Разширена неопреде- леност	Граница на откриване
Желязо	ICP- AES	0,95 %	4,3 %	8,6 %	0,01 mg l ⁻¹

За контрол на качеството е използван Сертифициран референтен материал (CRM) VKI Metal LL2, с номинална стойност 0,200 mg Fe l⁻¹ като аналитичният добив е 101,9 % (средна стойност за 92 контролни резултата).

5.3 Методи за изчисляване

Данните от повторните измервания са обработени чрез метода на интервалните изчисления (ISO 3085). За сравнение оценките на неопределеността са изчислени чрез класически дисперсионен анализ (ANOVA) и устойчив ANOVA (RANOVA) с използване на ROBAN версия 1.0.1 (Приложение С3).

Прилаганите методи за изчисление са демонстрирани в Раздел 7 (по-долу). Интервалните изчисления се правят лесно с помощта на стандартна електронна таблица.

Появата на систематични грешки от вземането на проби не е оценена количествено, но последователността на получените резултати се използва като качествен контрол на систематичните грешки. Например, ако се намери разтворено желязо над 0,1 mg l⁻¹ в същата проба, тъй като кислородът е бил над 0,1 mg l⁻¹, това би означавало систематична грешка във вземането на проби или в предварителната обработка. По същия начин се проверява дали редокси потенциалът и съдържанието на кислород съответстват, за да се контролират систематичните грешки.

6 Резултати

Данните от изследването за валидиране (от шест различни сондажа) с използване на интервалните изчисления са показани в Таблица А3.4 и подробните изчисления са показани в Таблица Таблица А3.7.

Таблица А3.4: Относителна разширена неопределеност (% , множител на покритие 2) - за анализите, вземането на проба и между обектите (между сондажите), получена по време на валидиране чрез интервални изчисления

Интервални изчисления	Анализи	Вземане на проби	Между обектите
--------------------------	---------	------------------	----------------

Разтворено желязо	1,8 %	10,5 %	64 %
-------------------	-------	--------	------

За сравнение, статистическите оценки получени чрез използване на ANOVA и RANOVA са показани в Таблица Таблица А3.5.

Таблица А3.5: Относителна разширена неопределеност (% , множител на покритие 2) - за анализите, вземането на проба и между обектите (между сондажите), получена по време на валидиране чрез изчисления с ANOVA и RANOVA

Разтворено желязо	Анализи	Вземане на проби	Между обектите
ANOVA	1,6 %	9,6 %	70 %
RANOVA	1,8 %	9,9 %	72 %

Статистическите оценки, получени чрез интервални изчисления за целите на контрола на качеството (за шест отделни вземания на проби) са показани in Table А3.6.

Table А3.6: Относителна разширена неопределеност (% , множител на покритие 2) - за анализите, вземането на проба и между отделните вземания на проби, получена по време на контрол на качеството чрез интервални изчисления

	Анализи	Вземане на проби	Между обектите ¹
Разтворено желязо	2,5 %	3,6 %	9,9 %

¹ При контрола на качеството, дисперсията между обектите е между отделните вземания на проби – дисперсия във времето за един сондаж.

Таблица А3.7: Резултати и интервални изчисления от изследването за валидиране на разтворено желязо. Основните данни са в шрифт „Bold“, използваните символи в изчисленията са (*T (target)*: обект, *S (sample)*: проба, *A (analysis)*: анализи, *R (absolute differences)*: абсолютни разлики)

Сондаж	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2	R1	R2	R _{S+A}	Средна стойност
	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹
99.474	0,815	0,834	0,912	0,893	0,019	0,019	0,078	0,86
99.468	1,8	1,83	1,94	1,93	0,030	0,010	0,12	1,88
99.469	1,69	1,68	1,79	1,77	0,010	0,020	0,095	1,73
99.916	2,62	2,61	2,83	2,84	0,010	0,010	0,22	2,73
99.327	1,66	1,63	1,58	1,59	0,030	0,010	0,06	1,62
99.371	1,52	1,53	1,47	1,50	0,010	0,030	0,04	1,51
				Средна стойност	0,018	0,017	0,102	1,719
							Стандартно отклонение	0,55
Анализ	$R_A = \frac{R_1 + R_2}{2}$		R _A =	0,017	$s_A = \frac{R_A}{1,128}$		s _A =	0,015
							CV _A =	0,89 %

Вземане на проби	$s_{S+A} = \frac{R_{S+A}}{1,128}$	$S_{S+A} =$	0,091	$s_S = \sqrt{S_{S+A}^2 - \left(\frac{S_A}{\sqrt{2}}\right)^2}$	$s_S =$	0,090
					$CV_S =$	5,23 %
Между обекти		$S_{T+S+A} =$	0,552	$s_T = \sqrt{\left(S_{T+S+A}^2 - \frac{(S+A)^2}{2}\right)}$	$s_T =$	0,548
					$CV_T =$	32 %

За нито една проба от подземни води не е измерен разтворен кислород над 0,1 mg l⁻¹, а измереният нисък редукси потенциал (-110 mV до -200 mV) е в съответствие с липсата на кислород (<0,1 mg l⁻¹) и високите концентрации на разтворено желязо (0,92 mg l⁻¹ до 2,8 mg l⁻¹).

7 Коментари

Измерванията за разтвореното желязо по време на валидирането чрез използване на изчисления с ANOVA и RANOVA предоставят статистически оценки малко по-различни от тези, получени при простите интервални изчисления.

Стойностите за аналитичната неопределеност, оценени при валидирането и от последващия контрол на качеството (т.е. 1,9 % и 2,5 %), в широк смисъл са съпоставими. Неопределеността, дължаща се на вземане на проби е по-ниска само за един сондаж измежду различни сондажи по време на контрола на качеството (3,6 % - 3,8 %), отколкото при вземане на проби от различни сондажи по едно и също време в процеса на валидирането (10 % – 15 %). Също така неопределеността между отделните вземания на проби е по-малка, отколкото при вземане на проби от различни сондажи.

Ако се изисква непрекъснат контрол на неопределеността, дължаща се на вземане на проби, контролните данни биха могли да бъдат представени в контролни диаграми, за да се получи ранно предупреждение за завишена неопределеност (случайни грешки) за всеки случай на вземане на проби.

Броят на повторенията (шест) в това изследване е по-малък от използвания в повечето случаи и рискът от намалена надеждност в оценките на неопределеността трябва да се вземе предвид при оценката на резултатите.

Приносът към неопределеността от изместването при вземане на проби е разгледан единствено чрез оценка на последователността на измерванията, получени от различни взаимосвързани химични параметри (кислород, разтворено желязо, редокси потенциал) и тя подкрепя заключението, че вземането на проби и предварителната обработка на пробата са извършени така, че да се избегнат измествания поради въздействието на кислорода и запушването на филтъра.

8 Обобщение

Неопределеността на измерването (% неопределеност, с множител на покритие 2) е обобщена по-долу за разтворено желязо.

Данните показват, че изискването за по-малко от 20 % разширена неопределеност на измерване може да бъде изпълнено за разтворено желязо (валидиране на вземането на проби) и че изискваната неопределеност на измерване в действителност е постигната по време на рутинния мониторинг (контрол на качеството на вземане на проби). Освен това данните показват, че ако се изисква подобряване на надеждността на

мониторинга, очевидната точка на подобряване е да се увеличи честотата на мониторинга на разтвореното желязо (доминираща неопределеност между обектите).

Разтворено желязо в подземна вода	Разширена неопределеност, множител на покритие 2			Вариации между обектите
	Вземане на проби	Анализ	Измерване	
Валидиране	11 %	1,9 %	11 %	32 % ¹
Контрол на качеството	3,6 %	2,5 %	4,4 %	9,9 % ²
¹ В изследването за валидиране дисперсията между обектите е между сондажите ² При контрола на качеството дисперсията между обектите е между отделните случаи на вземане на проби				

9 Благодарности

Представената разработка е подкрепена от Скандинавския център за иновации, Комитета за контрол на замърсяването на почвите и подземните води при Датския съвет на техническите науки и община Århus, Дания. Полевите дейности са извършени благодарение на опита на Mogens Wium, GEO.

Пример А4: Витамин А в бебешка каша, съдържаща плодове и смлени зърнени храни

Измервана величина				Оценка на неопределеността		
Аналит/ техника	Единица	Сектор/ Матрица	Обект на вземане на проба	Цел	Модел	Статистика
Витамин А (като ретинол)/ HPLC	$\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ в прахообразна смес	Храни/ Бебешка каша – на прах, съдържаща плодове	Произведена партида	Обща неопределеност на измерване	Емпиричен метод на дублиране	Едно факторна ANOVA за концентрационните стойности

1 Обхват

Целта е да се оцени неопределеността на измерването и приноса от вземането на проби и анализи. Оценките се основават на проби от един вид бебешка каша - взета от 10 различни партии - като се използва протокол за вземане на проби за събиране на дублирани проби от всяка партида.

2 Сценарий и обект на вземане на проба

При производството на бебешка каша (за пеленачета), витамин А (ретинол) е прибавен като добавка (заедно с витамин D и витамин C). Тази добавка е минимален компонент към сместта. Всички съставки се смесват старателно преди разпределението в опаковки. Предходни анализи показват по-големи дисперсии в аналитичния резултат между пакетите от очакваните. Неопределеност на измерването от 20 % до 30 % се счита за приемлива. Поставя се въпросът дали дисперсията се дължи на главно на аналитична неопределеност или на неопределеността от вземане на проба. Една от теориите предполага, че витаминът е локално неравномерно разпределен в опаковката и следователно ще даде по-голяма аналитичната неопределеност, ако порцията за изпитване е твърде малка (например 3 g – 5 g)ⁱ. Едно възможно обяснение на хетерогенността е, че витаминната смес се агрегира в малки горещи сфери, поради електростатични взаимодействия с плодовите частици в прахообразната каша. Производителите препоръчват порции за изпитване в количество от 40 g - 50 g, когато се анализират витамин А, D и C в прахообразна бебешка каша.

За да се сравни измерената концентрация на витамин А спрямо декларираните стойности и Европейските регулаторни норми, е желателно да се направи оценка на неопределеността на измерването. За да се определи случайният компонент на неопределеността на измерване, е избран емпиричен подход, използващ метод на дублиране (виж Раздел 9.4.2). За да се оцени систематичният компонент е направено сравнение с референтна стойност.

ⁱ EN-12823-1 'Foodstuffs – determination of vitamin A by HPLC' indicates a test sample of approximately 2–10 g.

3 Протокол за вземане на проба

Обикновено се използва метод за точково вземане на проби, при който една проба (един пакет) от партидата се използва като контролна проба чрез сравняване на съдържанието ѝ с декларираните стойности и законови граници.

Валидиране - В това изследване се вземат две проби от всяка от 10-те различни партии от *един вид* прахообразна бебешка каша (т.е. 10 обекта за вземане на проби). Всяка проба е равна на един пакет от приблизително 400 g прах.

Контрол на качеството – Контрол на качеството (QC) на вземане на проби от различни видове бебешка каша се извършва чрез събиране на две проби за всяка от осем партии от *различни видове* бебешки каши (т.е. 8 обекта за вземане на проби). Всички видове каши съдържат плодове в допълнение към смлени зърнени храни.

За да гарантира качеството във всяка опаковка от продукта по време на „срока на годност“ на кашата на прах, производителят поставя продукта в херметична и светлосащитна опаковка. Поради това се предполага, че разграждането на витамин А е незначително по време на нормалния срок на годност. Вземането на проби за валидиране е извършено на мястото на производство. QC пробите частично са закупени на мястото на производство и частично от търговците на дребно. Когато пробите са от търговците на дребно, се вземат мерки двете проби да се вземат (за всеки продукт) от различни търговци на дребно, но допълнително се осигурява пробите да имат маркировка от една и съща партида. Това е важно, за да се избегне добавянето на дисперсията между партидите към очевидната неопределеност от вземане на проби, тъй като в този случай протоколът за вземане на проби определя вземане на проби от конкретна партида.

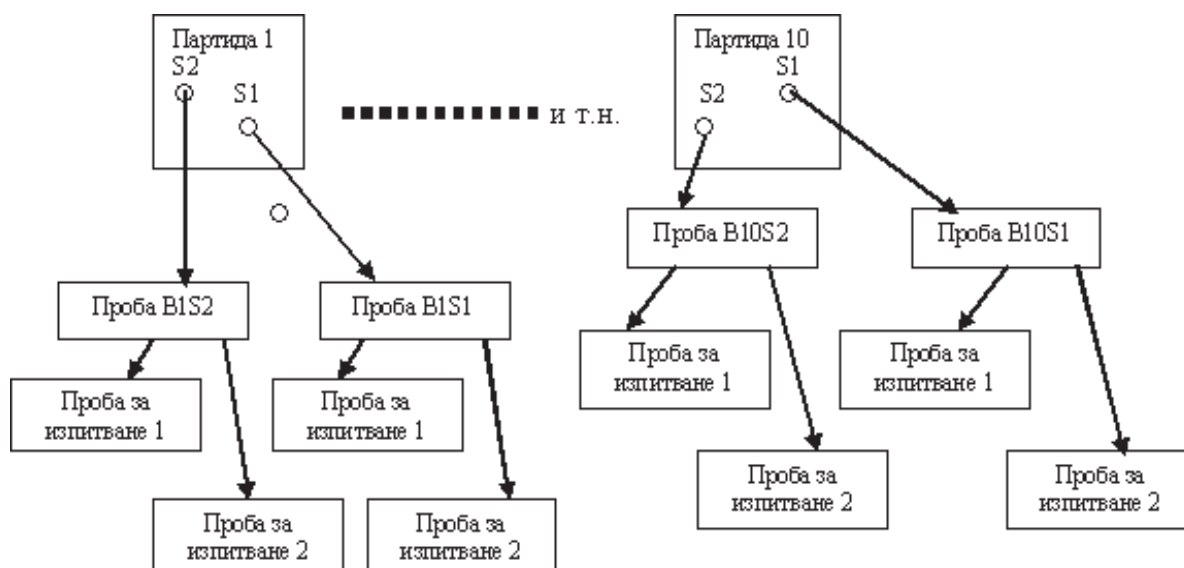
4 Модел на изследване – емпиричен подход

Избран е емпиричен подход („отгоре-надолу“) - метод на дублиране, който осигурява оценки на случайния компонент на неопределеността, дължаща се на вземане на проби. Валидирането се извършва за един вид вид бебешка каша, съдържаща плодове и смлени зърнени храни. При вземането на проби за QC се изпитват различни продукти от бебешка каша (всички съдържащи плодове и смлени зърнени култури), за да се установи дали оценката за неопределеността на измерването, установена при изследването за валидиране е подходяща за различни видове бебешки каши, съдържащи плодове и смлени зърнени култури.

4.1 Валидиране

Пробите се събират онлайн (веднага след операцията по пълнене на пакетите) в произволно време. Две проби (две опаковки, всяка от приблизително 400 g) се събират от всяка от 10 произведени единици (партиди) от един вид прахообразна бебешка каша

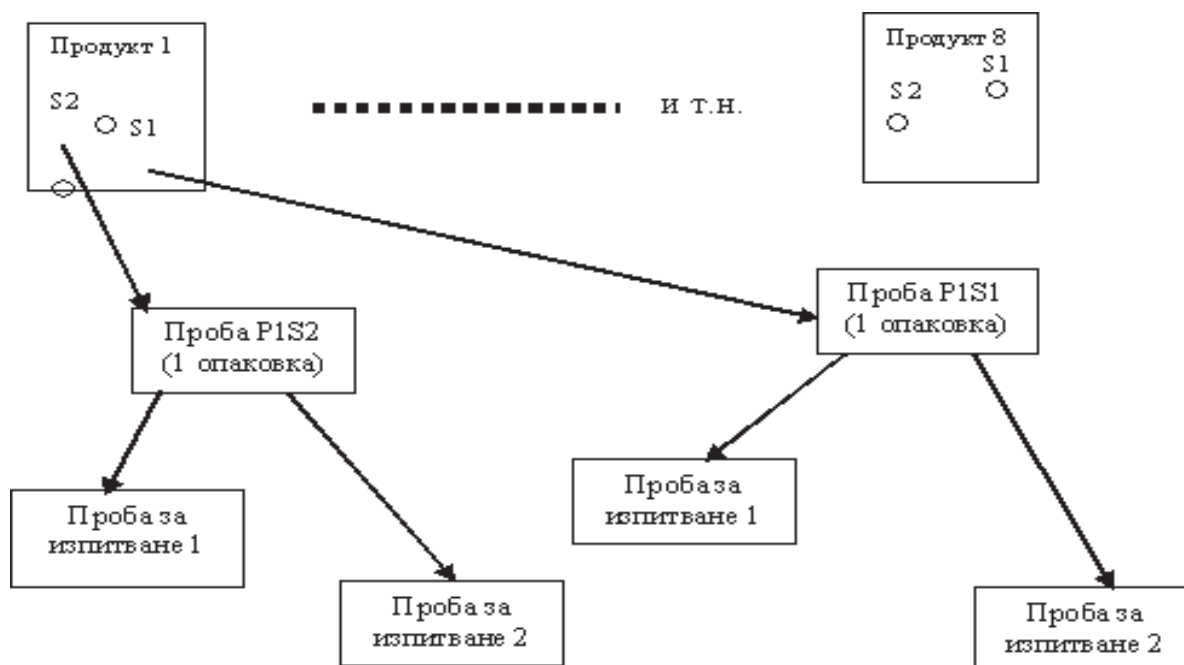
Фигура А4.1: Вземане на проби за валидиране. Две проби са взети от всеки 10 произведени единици/партиди *от един и същ тип* бебешка каша



4.2 Контрол на качеството

За контрол на качеството (QC) се събират две проби от една партида от осем различни типа бебешки каши, съдържащи плодове и смлени зърнени култури. Кашите са продукти на три различни производители. Пробите (с изключение на два вида каши) са предоставени от двама производители. Останалите са купени от търговец на дребно.

Фигура А4. 2: Вземане на проби за QC. Две проби са взети от една партида от осем *различни типа* бебешка каша



5 Вземане на проби и анализ в лабораторията

Аналитичната работа е извършена от „Националния институт по изследване на храненето и морските храни“ (‘The National Institute of Nutrition and Seafood Research’, NIFES). Лабораторията е акредитирана в съответствие с изискванията на EN ISO / IEC 17025.

Лабораторията участва в лабораторни изпитвания за пригодност (FAPAS и Virea) с добри резултати (в периода 2000г.–2005 г., $|Z\text{-score}| < 1$). Методът е валидиран, като се използва сертифициран референтен материал (CRM). Данните от резултатите в лабораторията са дадени в таблица А4.1.

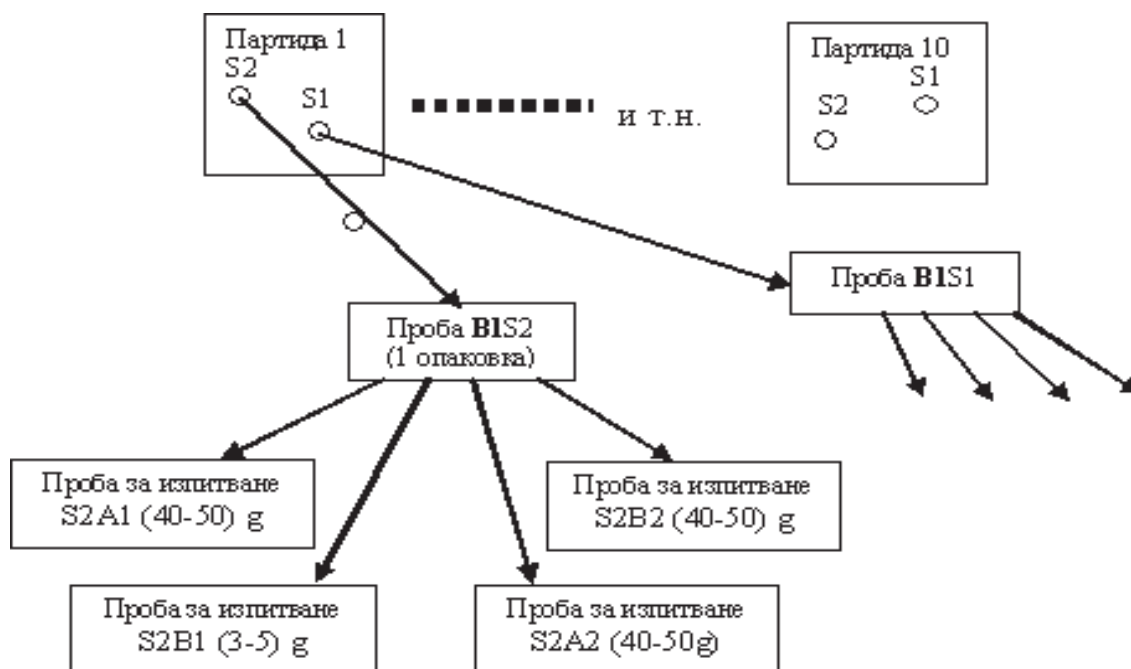
Таблица А4.1: Методи и данни от проведения контрол на качеството – анализи в лабораторията

Параметри	Витамин А – определян като ретинол
Метод	HPLC – колона с нормална фаза– UV-детекция
Повторяемост	2RSD (%) = 6
Вътрешна възпроизводимост	2RSD (%) = 8
Неопределеност на измерване	14 % (95 % доверителен интервал)
Аналитичен добив	➤ Стандартна добавка, в лабораторията : 90 % –110 % ➤ Базиран на лабораторни изпитвания за пригодност (в периода 1999г.–2005г.) за различни матрици: 88 % –113 %, среден аналитичен добив 100,5%
Граница на определяне (LOQ)	0,14 mg kg ⁻¹
Използван CRM	NIST 2383 – бебешка храна (смесена хранителна композиция)
➤ CRM – сертифицирано ниво	0,80 mg kg ⁻¹ ± 0,15 mg kg ⁻¹ (95 % доверителен интервал)
➤ CRM – анализирана стойност	0,77 mg kg ⁻¹ ± 0,14 mg kg ⁻¹ (n=28 при 95 % доверителен интервал)

5.1 Вторично вземане на проба

За разделяне на пробите се използва механичен разделител на проби (Retsch). От всяка от първичните проби се събират четири проби за изпитване: две порции от приблизително 3 g – 5 g и две порции от приблизително 40 g – 50 g.

Фигура А4.3: Разделяне на първичната проба на 4 порции за изпитване



5.2 Анализи

Аналитичният метод се основава на EN-12823-1 (Хранителни продукти. Определяне на витамин А чрез високоефективна течна хроматография. Част 1: Измерване на всички изомери на Е-ретинол и на 13-Z-ретинол). Ретинолът се осапунва чрез използване на етанол и калиев хидроксид, съдържащи антиоксиданти. Витамин А се извлича чрез използване на хексан. Анализът се извършва чрез използване на високоефективна течна хроматография (HPLC), с UV детектор.

При валидирането за всяка от първичните проби се извършват два анализа на проби за изпитване от 40 g –50 g и два анализа на проби за изпитване от 3 g - 5 g. При QC се правят два анализа на проби за изпитване от 40 g -50 g. На всяка проба за изпитване се извършва само едно аналитично определяне (без дублиране на аналитичните определения).

6 Информация от производителя

Данни за оценяване на „сертифицираната стойност“ на витамин А в бебешка каша са осигурени от производителя (Nestlé) на продукт, избран за процеса на валидиране, виж Таблица А4.2.

Таблица А4.2: Данни за продукта, осигурени от производителя

Продукт	Овесена каша с банани и кайсии (Nestlé)
Маса на партидата, вкл. добавките (1 партда = 2 контейнера за смесване)	1092 kg
Маса на добавените витамини – предварително смесени в партидата	1,228 kg
Витамин А в сместта (данни от Сертификата за Анализ)	9016 IU g ⁻¹ = 2705 µg g ⁻¹ (ретинол)
Витамин А добавен към партидата	304 µg 100 g ⁻¹ (ретинол)
Витамин А като компонент в съответствие със спецификацията на продукта	45 µg 100 g ⁻¹ (ретинол)
Оценена 'истинска стойност' на витамин А	349 µg 100 g ⁻¹ (ретинол)
Витамин А деклариран като	Ретинол – (сума от транс- и цис- ретинол)

7 Резултати

Проба за изпитване 40 g – бебешка каша

Таблица А4.3: Данни от валидиране – от един и същ продукт, резултатите са дадени в µg 100 g⁻¹ прах

Партида	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
B1	402	325	361	351
B2	382	319	349	362
B3	332	291	397	348
B4	280	278	358	321
B5	370	409	378	460
B6	344	318	381	392
B7	297	333	341	315
B8	336	320	292	306
B9	372	353	332	337
B10	407	361	322	382

S1 и S2: Първични проби от места за вземане на проби 1 и 2 от една произведена партида

A1 и A2: Анализи на дублирани проби за изпитване на първичната проба S

Средна стойност от анализа (проба за изпитване 40 g): 348 µg 100 g⁻¹

Проба за изпитване 4 g – бебешка каша**Таблица А4.4: Данни от валидиране – за същия продукт, резултатите са дадени в $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ прахообразна каша**

Партида	S1B1	S1B2	S2B1	S2B2
B1	400	491	323	355
B2	413	159	392	434
B3	315	391	252	454
B4	223	220	357	469
B5	462	343	262	293
B6	353	265	305	456
B7	298	234	152	323
B8	425	263	417	353
B9	622	189	291	272
B10	292	397	142	568

S1 и S2: Първични проби от местоположения за вземане на проби 1 и 2 от една произведена партида

B1 и B2: Анализи на дублирани проби за изпитване на първичната проба S

Средна стойност от анализа (проба за изпитване 4 g): $341 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$

7.1 Изчисления

Изчисленията с ANOVA могат да се направят като се използват наличните средства на Excel, Minitab, SPSS и т.н. При това изследване изчисленията са направени с използване на електронни таблици Excel като това е показано с повече подробности в Раздел 11 – Изчисления с ANOVA.

Изчисления на неопределеността от анализите, еднофакторен ANOVA, маса на пробата за изпитване 40 g

Таблица А4.5: Резултати от изчисления с ANOVA – неопределеност от анализите – сума на квадратите на разликите вътре групите (SS-грешка). За подробности виж Раздел А4.11

SS_{E-Anal} ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Степени на свобода (df)	Дисперсия = SS_{E-Anal} / df ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Стандартно отклонение, SD_{anal} = $\sqrt{SS_{E-Anal} / df}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	Относително стандартно отклонение $RSD_{anal}(\%)$ = $(SD / \bar{X}_a) * 100\%$
16595	20	829,75	28,805	8,28

Изчисления на неопределеността от анализите, еднофакторен ANOVA, маса на пробата за изпитване 4 g

Table А4.6: Резултати от изчисления с ANOVA – неопределеност от анализите – сума на квадратите на разликите. За подробности виж Раздел А4.11

SS_s	Степени на	Дисперсия	Стандартно	Относително
--------	------------	-----------	------------	-------------

$(\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1})^2$	свобода (df)	$V_{\text{Samp}} = (SS_S/df_S - SSE_{\text{Anal}}/df_A)/2$ $(\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1})^2$	отклонение, SD_{samp} $= \sqrt{V_{\text{Samp}}} \text{ } (\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1})$	стандартно отклонение $RSD_{\text{samp}}(\%)$ $= (SD / \bar{X}_s) * 100\%$
14231	10	296,7	17,22	4,95

Изчисление на неопределеността от анализ - 40 g проба за изпитване

Стойността на RSD (%) от изчислението с ANOVA може да се използва за оценка на стандартната неопределеност u (%). Оценката на стандартната неопределеност от аналитичната лаборатория е 7 %, което е по-ниско от случайния аналитичен компонент за този тип проба - 8,28 %. В изчисленията се използва по-високата стойност. Комбинирайки стойностите на RSD от таблици A4.5 и A4.6 чрез Уравнение 1, се получават резултатите представени в Таблица A4.7.

$$u_{\text{meas}} = \sqrt{(u_{\text{samp}})^2 + (u_{\text{anal}})^2} \quad (\text{Уравнение A1})$$

Таблица A4.7: Неопределеност на измерване – 40 g проба за изпитване

Неопределеност на измерване, изчисления с ANOVA – 40 g проба за изпитване			
	Вземане на проба	Анализ	Комбинирана / обща
Неопределеност u (%)	4,95	8,28	9,7
Разширена неопределеност U (%) $= 2 * u$ С множител на покритие 2 (около 95 % доверителна вероятност)	9,9	17	20

Изчисление на неопределеността от анализ, еднофакторна ANOVA, проба за изпитване 4g

Използват се същите изчисления както при проба за изпитване от 40 g (виж Таблица A4.14, в Раздел 11 от този пример).

Table A4.8: Резултати от изчисления с ANOVA – неопределеност от анализите, 4 g проба за изпитване – сума на квадратите на разликите вътре групите (SS-грешка).

SS_E $(\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1})^2$	Степени на свобода (df) $(N*2-N)=20$	Дисперсия $= SS_E/df$ $(\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1})^2$	Стандартно отклонение, SD_{anal} $= \sqrt{SS_E/df}$ $(\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1})$	Относително стандартно отклонение $RSD_{\text{anal}}(\%)$ $= (SD / \bar{X}_a) * 100\%$
312206,5	20	15610,325	124,9413	36,6800

Изчисление на неопределеност от вземане на проби еднофакторна ANOVA, проба за изпитване 4 g

Таблица А4.9: Резултати от изчисления с ANOVA – неопределеност от вземане на проби, 4 g проба за изпитване – сума от квадратите на разликите

SS_s ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Степени на свобода (df)	Дисперсия $V_{\text{Samp}} =$ $(SS_s/df_s - SSE_{\text{Anal}}/df_A)/2$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Стандартно отклонение, SD_{samp} $= \sqrt{V_{\text{Samp}}}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	Относително стандартно отклонение $RSD_{\text{samp}}(\%)$ $= (SD / \bar{X}_s) * 100\%$
102860,25	10	-2662,15	$\sqrt{-2662,15}$ Прието за нула	Условно прието за нула

Използват се същите изчисления, както за проба за изпитване от 40 g (Таблица А4.15, Раздел 11 от този пример).

Отрицателната стойност на V_{Samp} в Таблица А4.9 показва, че SD_{samp} е малко в сравнение с изчислената стойност за SD_{anal} . В този случай, оценките за SD_{anal} и SD_{samp} , получени чрез устойчива ANOVA потвърждават по-малкото стандартно отклонение, дължащо се на вземане на проби; оценките от устойчивата статистика ANOVA са $u_{\text{Samp}}(\%) = 6,9 \%$ и $u_{\text{Anal}}(\%) = 30 \%$.

Тъй като вземането на проби е идентично за експериментите с 40 g и 4 g проби за изпитване (и неопределеността от вземането на проби следователно трябва да е една и съща), за оценката се използва $RSD_{\text{samp}}(\%) = 5\%$ (≈ 4.95 виж Таблица А4.7).

Изчисляване на неопределеност от измерване – за 4 g проба за изпитване

Използвайки изчислената стойност за $RSD(\%)$ в Таблица А4.5 и А4.6 както и оценката на неопределеността и комбиниране с Уравнение А1, резултатите могат да се запишат както следва (Таблица А4.10).

Таблица А4.10: Неопределеност на измерване – 4 g проба за изпитване

Неопределеност на измерване, изчисления с ANOVA – 4 g проба за изпитване			
	*Вземане на проби	Анализ	Измерване
Неопределеност $u(\%)$	5	36,7	37
Разширена неопределеност $U(\%) = 2*u$ с множител на покритие 2 (при 95 % доверителна вероятност)	10	73,4	74

*стойността $u(\%)$ е получена, използвайки изчисленията за проба за изпитване от 40 g

7.2 Ефект на размера на пробата за изпитване върху неопределеността от измерване

Прахообразната бебешка каша изглежда хомогенна и следователно се очаква ниска неопределеност на измерване (u). Въпреки това, анализите на прахообразната проба показват изненадващо голяма u при използване на проба за изпитване от 4 g (стандартът CEN EN-12823-1 посочва размер на пробата за изпитване приблизително 2 g – 10 g). Производителите препоръчват да се използва проба за изпитване с размер 40 g – 50 g.

Изпитванията за валидиране дават следните резултати:

Таблица А4.11: Сравняване на неопределеността от измерване – за проби от 40 g и 4 g

Размер на пробата за изпитване	Неопределеност на измерване (u_{meas})	Разширена неопределеност на измерване U_{meas}
40 g проба за изпитване	9,7 %	20 %
4 g проба за изпитване	37 %	74 %

Може да се направи извода, че $u_{40g} \ll u_{4g}$. U_{meas} от приблизително 20 % е приемлива, като се използват критериите на производителя 20 % - 30 %, докато U_{meas} 74 % се разглежда като твърде висока, като се вземат предвид матрицата и условията на производство на този тип продукти.

Следователно може да се заключи, че проба за изпитване от 4 g не е „пригодна за целта“, когато се анализира витамин А (ретинол) в прахообразна бебешка каша, съдържаща смлени зърнени култури и плодове. Препоръчва се размер на пробата за изпитване от 40 g–50 g. Това също подкрепя теорията, че витаминът е неравномерно разпределен в продукта, възможни са локални „горещи точки“ поради електро-статични взаимодействия.

7.3 Контрол на качеството

Съгласно Раздел 13.2.2 от настоящото Ръководство, основният инструмент в контрола на качеството е повторението. Това се изпълнява минимално чрез вземане на две проби от всеки обект чрез пълно (и подходящо случайно) дублиране на протокола за вземане на проби. Пробата е необходимо да се анализира само веднъж и да се изчисли разликата между резултатите $D = |x_1 - x_2|$. В това изследване всяка проба е анализирана два пъти, но сравненията са направени между един анализ на всяка проба (повторен набор).

В изследването за контрол на качеството са използвани порции за изпитване от 40 g. Според декларациите, продуктите съдържат различни количества витамин А.

Таблица А4.12: Данни от контрол на качеството за порция за изпитване от 40 g от различни продукти, $\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ прах

Продукт	Производител	Съставки на зърнената каша	S1A1	S1A2	S2A1	S2A2
P1	1	Овесени ядки, ориз и круши	322	319	350	375
P2	1	Овесени и ръжени ядки, ориз и круши	332	317	358	393
P3	1	Пшеница, банани, ябълки	443	430	461	388
P4	1	Пшеница и ябълка	318	383	390	334
P5	2	Овесени ядки, ориз и банани	252	219	265	227
P6	2	Пшеница и ябълки	274	239	233	217
P7	2	Овесени ядки, ориз и ябълки	206	225	198	195
P8	3	Пшеница, лимец, овесени ядки и ябълки (органичен продукт)	392	335	375	416

S1 и S2: Първични проби (лабораторни проби) от места за вземане на проби 1 и 2 от една партия за всеки продукт.

A1 и A2: Анализи на две проби за изпитване от всяка лабораторна проба.

Контрол на качеството – изчисление и контролна карта

Неопределеностите от вземане на проби, оценени при валидирането и анализа са съответно u_{samp} и u_{anal} . Конструкцията на контролната карта е описана в Раздел 13.1. В

случая за бебешка каша (при проба за изпитване от 40 g) могат да бъдат направени следните изчисления:

$$\text{Предупредителна граница: } WL = 2.38 * \sqrt{u_{anal}^2 + u_{samp}^2} = 2.83 * \sqrt{(4.95^2 + 8.28^2)} \% = 27\%$$

$$\text{Граница на действие: } AL = 3.69 * \sqrt{(4.95^2 + 8.28^2)} \% = 36\%$$

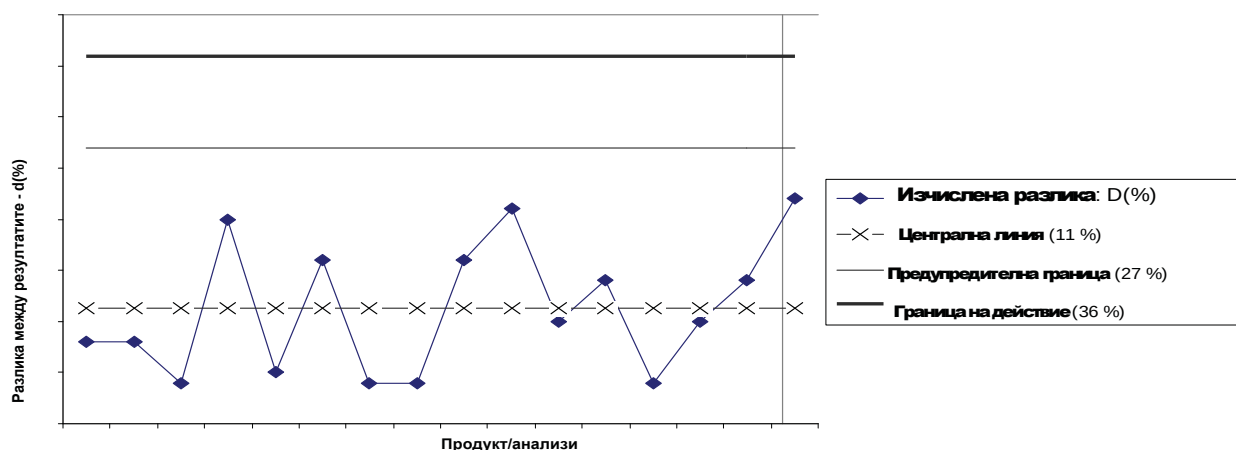
$$\text{Централна линия: } CL = 1.128 * \sqrt{(4.95^2 + 8.28^2)} \% = 11\%$$

Таблица А4.13: Контрол на качеството: изчисляване на разликите D и D (%) – между проби в една партида ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ прах)

Продукт	Анализи	Проба S1 X_{S1}	Проба S2 X_{S2}	$D = x_{S1} - x_{S2} $	$\bar{x}$	$D(\%) = (D / \bar{x}) * 100\%$
P1	A1	322	350	28	336	8
P2		332	358	26	345	8
P3		443	461	18	452	4
P4		318	390	72	354	20
P5		252	265	13	259	5
P6		274	233	41	254	16
P7		206	198	8	202	4
P8		392	375	17	384	4
P1	A2	319	375	56	347	16
P2		317	393	76	355	21
P3		430	388	42	409	10
P4		383	334	49	359	14
P5		219	227	8	223	4
P6		239	217	22	228	10
P7		225	195	30	210	14
P8		335	416	81	376	22

Изчисленото D (%) в Таблица А4.13 може да се сравни директно с границата на действие или резултатите могат да се представят в контролната карта, виж Фигура А4.4.

Фигура А4.4: Контролна карта: анализи на витамин А в бебешка каша, съдържаща смлени зърнени храни и плодове за контрол на качеството



Контролната карта на фигура А4.4 показва, че когато се събират дублирани проби от една и съща партида, разликата между аналитичните резултати D (%) е по-малка от границата на действие. Всички изчислени разлики на практика са по-малки от предупредителната граница, която е 27 %.

Следователно неопределеността на измерване, оценена на етапа на валидиране, се счита за подходяща за контрол на качеството на вземане на проби от бебешка каша, съдържаща смлени зърнени храни и плодове.

Ако нормалната процедура е да се анализира по една проба от всяка партида, се препоръчва най-малко за една от десет партиди да се събират дублирани проби от една и съща партида.

Неопределеност на измерване

Неопределеност от вземане на проби

Изчисленията от изследването за валидиране дават разширена неопределеност от вземане на проби U_{samp} (%) = 10 % (за 40 g проба за изпитване- виж Таблица А4.7). Изчислената неопределеност не включва принос към неопределеността, дължаща се на разлики „между протокола“и „между пробовземачите“.

Неопределеност от анализа

Изчисленията от изследването за валидиране дават разширена неопределеност от измерване при анализа (U_{anal}) от 17 % – за 40 g проба за изпитване. Лабораторията отчита собствената си оценка на аналитичната неопределеност (виж Таблица А4.1): $2 \cdot \text{RSD}_{\text{inlab}}$ (%) = 14 %. Стойността $2 \cdot \text{RSD}_{\text{inlab}}$ (%) се използва за оценка на U_{anal} в лабораторията. U_{anal} , оценена в изследването за валидиране е в същия порядък, но все пак малко по-голяма от U_{anal} , докладвана от лабораторията.

Използваният сертифициран референтен материал (CRM) е 2383 (NIST) – смесена хранителна композиция от бебешка храна. CRM е смес от различни храни от растителен и животински произход - и неопределеността, установена при сертифициране на CRM, може да не е идентична с тази, оценена при анализа на прахообразна бебешка каша. Лабораторните данни за CRM 2383 са включени в таблицата по-долу.

CRM 2383	Средна стойност mg kg ⁻¹	$U (\%)_{95\%}$	Изместване в лабораторията (%)
Сертифицирана	0,80 ± 0,15	18,8	-
При анализа	0,77 ± 0,14	18,2	- 375

Неопределеността от измерването и изместването, определени за CRM, могат да бъдат включени в неопределеността на аналитичните измервания (както в NordTest UFS Guide, Пример 2), но тъй като матрицата в изследването за валидиране е различна от тази за използвания CRM, е решено да не се отчита в този пример.

Обща неопределеност на измерване

Изчисленията от изследванията за валидиране дават разширена неопределеност на измерване $U_{meas} (\%) = 20 \%$ (за проба за изпитване от 40 g – виж Таблица А4.7).

Систематично изместване

Лабораторията отчита аналитичен добив нормално 90 % -110 %. Аналитичният добив въз основа изпитвания за пригодност (PT) в периода 1999 г.–2005 г. е в обхвата от 88 % –113 %. Резултатите от PT показват липса (или много малки) систематични измествания. Анализите на CRM 2383 в лабораторията дават средна анализирана стойност, която е 96,3 % от сертифицираната стойност - което показва малко изместване (-3,7 %). Тъй като матрицата на CRM „смес от бебешката храна“ е различна от бебешката каша и аналитичният метод включва екстракция, изместванията, определени при анализа на CRM, може да не са представителни за анализите на бебешката каша.

В изследването за валидиране, средната стойност на ретинола е 348 µg на 100 g⁻¹ (когато се използва проба за изпитване от 40 g). Според данните, предоставени от производителя (виж таблица А4.2), „истинската стойност“ за ретинол е 349 µg на 100 g⁻¹ прахообразна каша. Това дава аналитичен добив 99,7 % от „истинската стойност“. Това показва, че системната грешка, дължаща се на вземането на проби и анализите е малка и може да бъде незначителна при анализиране на бебешка каша на прах, съдържаща смлени зърнени храни и плодове - при условие, че се използва проба за изпитване от 40 g до 50 g.

8 Коментари

Когато се използва проба за изпитване от приблизително 40 g, концентрацията C на ретинол в прахообразна бебешка каша, съдържаща смлени зърнени храни и плодове, трябва да се отчита с разширената неопределеност на измерването, т.е. $C \pm 20 \%$ от измерената стойност C (при 95 % доверителна вероятност).

Когато трябва да се анализира прахообразна бебешка каша, съдържаща смлени зърнени храни и плодове, се препоръчва да се използва сравнително голяма проба за изпитване от приблизително 40 g –50 g, а не 2 g –10 g, както е посочено в официалния метод на CEN (EN 12823-1). Тъй като неопределеността от анализа (за 40 g проба за изпитване) е по-голяма от нормалната аналитична неопределеност в лабораторията, може да се вземат дори по-големи проби от 40 g.

9 Обобщение

Неопределеност на измерване за 40 g проба за изпитване				Проба
	Вземане на проба	Анализ	Комбинирана (обща)	Типична дисперсия между обектите RSD_B (%) на средната стойност от анализите на партиди в изпитването за валидиране (виж Таблица А4.15)
Неопределеност u (%) = RSD (%)	4,95	8,3	9,7	8,2
[#] Разширена неопределеност U (%) = $2 \cdot u$	9,9	16,6	19,4	16,4

[#] с множител на покритие 2 (при около 95 % доверителна вероятност)

10 Благодарности

Благодарности на Nestlé (Норвегия) за ентусиазираното сътрудничество и в допълнение за предоставянето на проби за проекта (изследвания за валидиране и контрола на качеството). Благодарности също така и на Smaafolk - Tine Norske Meierier за любезното предлагане на проби за изследването за контрол на качеството. Изказваме благодарности и на Националният институт по изследвания на храненето и морските храни (NIFES) за сътрудничеството в аналитичните изследвания (анализи и информация за лабораторната система за осигуряване на качеството). Проучването е направено с финансовата подкрепа от Скандинавския център за иновации и Норвежкия орган за безопасност на храните.

11 Изчисления с ANOVA, витамин А в бебешка каша – подробности

Изчисляване на неопределеността от анализи, еднофакторен ANOVA, проба за изпитване 40 g

Таблица А4.14: Изчисления с ANOVA – неопределеност от анализи – сума на квадратите на разликите (SS-Грешка)

Проба	Анализи ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)		Средна стойност – за всяка проба ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	Квадрати на разликите – в групите ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²
	A1 = x_{i1} = x_{i1}	A2 = x_{i2} = x_{i2}	$\bar{x}_i = (x_{i1} + x_{i2})/2$	$(x_i - \bar{x}_i)^2$
B1-S1	402	325	363,5	1482,25
B2-S1	382	319	350,5	992,25
B3-S1	332	291	311,5	420,25
B4-S1	280	278	279	1
B5-S1	370	409	389,5	380,25
B6-S1	344	318	331	169
B7-S1	297	333	315	324
B8-S1	336	320	328	64
B9-S1	372	353	362,5	90,25
B10-S1	407	361	384	529
B1-S2	361	351	356	25
B2-S2	349	362	355,5	42,25
B3-S2	397	348	372,5	600,25
B4-S2	358	321	339,5	342,25
B5-S2	378	460	419	1681
B6-S2	381	392	386,5	30,25
B7-S2	341	315	328	169
B8-S2	292	306	299	49
B9-S2	332	337	334,5	6,25
B10-S2	322	382	352	900
Средна стойност на измерванията: $\bar{X}_a = 1/20 * \sum_{i=1}^{20} \bar{x}_i = 347.85 \mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$			² SS-Грешка (SS_E): $= \sum_{i=1}^{20} [(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 + (x_{i2} - \bar{x}_i)^2] = \sum_{i=1}^{20} 2 * (x_i - \bar{x}_i)^2$	
SS_E ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Степени на свобода (df) ($N*2-N$)=20	Дисперсия = SS_E/df ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$) ²	Стандартно отклонение, SD_{anal} $= \sqrt{SS_E/df}$ ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$)	Относително стандартно отклонение $RSD_{anal}(\%)$ $= (SD / \bar{X}_a) * 100\%$
16595	20	829,75	28,80538	8.280978

Забележки към Таблица А4.14.

1. Изчисляване на SS-Грешка – в този случай са анализирани две проби от всяка лабораторна проба, следователно:

$$(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 = (x_{i2} - \bar{x}_i)^2 \Rightarrow SS_E = \sum_{i=1}^{20} [(x_{i1} - \bar{x}_i)^2 + (x_{i2} - \bar{x}_i)^2] = 2 \sum_{i=1}^{20} (x_{i1} - \bar{x}_i)^2$$

Ако броят на анализираниите проби за изпитване е по-голям от две, квадратите на разликите няма да са равни и

$$\text{изчислението, което трябва да се извърши е следното: } SS_E = \sum_{i=1}^{20} \sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

2. $df = (N \cdot n - N) = (20 \cdot 2 - 20) = 20$ където N е брой на пробите, а n е брой на пробите, анализирани от всяка партида.

Изчисляване на неопределеността от вземане на проби, еднофакторна ANOVA, проба за изпитване 40 g ($\mu\text{g } 100 \text{ g}^{-1}$ прах)

Таблица А4.15: Изчисления с ANOVA – неопределеност от вземане на проби – сума от квадратите на разликите

S1A1= x_{i1}	S1A2= x_{i2}	S2A1= x_{i3}	S2A2= x_{i4}	$\bar{x}_i$	$\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i\right)^2$	$\left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i\right)^2$
402	325	361	351	359.75	14,0625	14,0625
382	319	349	362	353	6,25	6,25
332	291	397	348	342	930,25	930,25
280	278	358	321	309,25	915,0625	915,0625
370	409	378	460	404,25	217,5625	217,5625
344	318	381	392	358,75	770,0625	770,0625
297	333	341	315	321,5	42,25	42,25
336	320	292	306	313,5	210,25	210,25
372	353	332	337	348,5	196	196
407	361	322	382	368	256	256
$SS_{\text{Samp}} = \sum_{i=1}^{10} \left[\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 + \left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 + \left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 + \left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 \right]$ $= \sum_{i=1}^{10} \left[2 * \left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 + 2 * \left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 \right] = 14231$						
Средна стойност от всички измервания $\bar{X} = 347.85$				$RSD_{\text{Samp}}(\%) = (SD_{\text{Samp}} / \bar{X}) * 100 \% = 4.9 \%$		
$SSE_{\text{Anal}} = 16595$ (виж Таблица А4.14)				$df_S = 10$ (виж забележката в Таблицата) $df_A = 20$ (виж Таблица А4.14)		
Дисперсия $V_{\text{Samp}} = (SS_S/df_S - SS_A/df_A)/2$ $= (14231/10 - 16595/20)/2 = 296,675$				$SD_{\text{Samp}} = \sqrt{V_{\text{Samp}}} = 17,224$		

Забележки към Таблица А4.15.

1. Разликата d между средната стойност $\bar{X}$ на две стойности $\left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2}\right)$ и $\left(\frac{x_{i3} + x_{i4}}{2}\right)$ за всяка от стойностите е идентична. Следователно уравнението може да се запише като:

$$SS_{\text{Samp}} = \sum_{i=1}^{10} 4 * d_i^2 = \sum_{i=1}^{10} \left[4 * \left(\frac{x_{i1} + x_{i2}}{2} - \bar{x}_i \right)^2 \right]$$

2. $df_S = (NB * n - NB) = (10 * 2 - 10) = 10$ където NB е броят на партидите, а n е броят на първичните проби (= лабораторните проби) анализирани за всяка партида.

Пример А5: Ензим във фураж за пилета

Измервана величина				Оценка на неопределеността		
Аналит/ Техника	Единица ¹	Сектор/ Матрица	Обект на вземане на проба	Цел	Модел	Статистика
Ензим/ HPLC	% m/m (т.е. масова част)	Храна & Фураж/ Фураж за пилета	25 kg опакровка	Обща неопределе- ност (слабите звена във веригата от измервания)	Моделен чрез теорията за вземане на проби (на Gy)	Сумиране на дисперсии- те на компонен- тите в относител- ни единици

¹включително базата на отчитане

1 Обхват

Обхватът е да се оцени неопределеността от вземане на проби с дадения протокол за вземане на проби, като се използва теорията за вземане на проби на Gy (Раздел 10.2). Анализът е ензимен компонент, добавен във фуража. Теорията за вземане на проби осигурява реалистични оценки, само ако всички операции за вземане на проби и разделяне на пробите се извършват при спазване на правилата за коректно вземане на проби; в този пример се приема, че няма груби грешки и че „грешките от некоректно вземане на проби“ са незначителни.

2 Сценарий и обект на вземане на проба

Ензимният продукт е използван като добавка към фуража за пилета (плътност = 0,67 g cm⁻³). Номиналната концентрация на ензима е 0,05 % m/m. Ензимният прах има плътност 1,08 g cm⁻³. Праховете се смесват внимателно. Разпределението на размера на ензимните частици е известно и е изчислено, така че характерният размер на частиците е $d = 1,00 \text{ mm}$, а фактора на размера е $g = 0,5$. Целта на това изследване е да се оцени общата неопределеност, свързана с протокола (т.е. като фундаменталната грешка при вземане на проби, Раздел 10.2.7 и Фигура 4), използвана за оценка на средното съдържание във всяка опаковка от 25 kg, използвана за доставка на продукта до клиентите.

3 Модел на изследване чрез използване на моделен подход („отдолу-нагоре“)

Моделът се конструира, като се използва теорията за вземане на проби, както е описано в Раздел 10.2. Параметрите се измерват директно или се изчисляват и се приемат като единични стойности, които са постоянни във и между всяка опаковка.

4 Вземане на проби и анализ в лабораторията

Действителната концентрация на ензима в обекта за вземане на проба, който е идентифициран като опаковка с маса 25 kg, се оценява чрез вземане на 500 g първична проба от нея.

Материалът от първичната проба се раздробява до размер на частиците $< 0,5 \text{ mm}$. След това ензимът се екстрахира от 2 g порция за изпитване с помощта на подходящ разтворител, след което концентрацията се определя с помощта на течна хроматография. Относителното стандартно отклонение на хроматографското измерване, изчислено от данните от контрол на качеството в лабораторията, е 5 %.

5 Резултати

За да се оцени фундаментална грешка от вземане на проби (FSE, Раздел 10.2.7, Фигура 4) от двата етапа от вземане на проба, трябва да се оценят свойствата на материала (Таблица А5.1).

Таблица А5.1: Входни стойности за оценяване на неопределеността от вземане на проби чрез моделен подход, използвайки теорията за вземане на проби

Първична проба	Вторична проба	Коментар
$M_1 = 500 \text{ g}$	$M_2 = 2,0 \text{ g}$	Размери на пробата
$M_{L1} = 25,000 \text{ g}$	$M_{L2} = 500 \text{ g}$	Размери на партидата (обект на вземане на проба)
$d_1 = 0,1 \text{ cm}$	$d_2 = 0,05 \text{ cm}$	Размери на частиците
$g_1 = 0,5$	$g_2 = 0,25$	Фактори на разпределение, оценени по размери
За двете проби		
$a_L = 0,05 \text{ \% m/m}$		Средна концентрация на ензима в партидата
$\alpha = 100 \text{ \% m/m}$		Концентрация на ензим в частиците ензим
$\rho_c = 1,08 \text{ g cm}^{-3}$		Плътност на частиците ензим
$\rho_m = 0,67 \text{ g cm}^{-3}$		Плътност на частиците матрица
$f = 0,5$		Фактор по подразбиране за форма за сферични частици
$\beta = 1$		Фактор за свободно състояние за свободни частици

Тези свойства на материала дават стойността на фактора, зависещ от състава (Уравнение 7) $c = 2160 \text{ g cm}^{-3}$ и стойността на константата на вземане на проби, C (Уравнение 6).

$$C_1 = 540 \text{ g cm}^{-3} \text{ и } C_2 = 270 \text{ g cm}^{-3}$$

Уравнение 6 може да се използва за получаване на оценки на стандартното отклонение за всяка стъпка от вземане на проби (като оценки на стандартната неопределеност).

$$s_{r1} = 0,033 = 3,3 \% \quad \dots \text{ Първична проба}$$

$$s_{r2} = 0,13 = 13 \% \quad \dots \text{ Вторична проба}$$

$$s_{r3} = 0,05 = 5 \% \quad \dots \text{ Аналитично определяне}$$

Общото относително стандартно отклонение (s_t , комбинирана неопределеност) може да се оцени чрез прилагане на правилото за разпространение на грешките; за i -та грешка се получава:

$$s_t = \sqrt{\sum s_{ri}^2} = 0,143 = 14,3 \%$$

Относителната разширена неопределеност с множител на покритие 2 е следователно 28,6 % (изключвайки аналитичните неопределености, свързани със систематични ефекти, такива като аналитично изместване).

6 Коментари

Най-големият идентифициран източник на неопределеност в целия процес на измерване е този, дължащ се на подготовката на порцията за изпитване (2 g) за екстракция на ензима.

Не е направено допълнително отчитане на неопределеността, свързана със систематичните ефекти по време на анализа като грешките от некоректно вземане на проба (и изместванията при вземане на проба) се приемат за незначителни.

7 Оценка на пригодността за целта на тези измервания

Ако се реши, че общата неопределеност от 28,6 % не е подходяща за целта (Раздел 16), тогава стъпката, която е свързана с подготовка на порцията за изпитване, трябва да бъде променена, за да се намали общата неопределеност. Или трябва да се използва по-голяма проба за екстракция, или първичната проба трябва да се стрие до по-фини размери на частиците, което от двете е по-икономично на практика. Моделът може също да се използва, за да се прогнозира дали да се увеличи масата на пробата или да се намали размера на частиците, така че да се постигне неопределеност, пригодна за целта (напр. Приложение Е).

8 Отчитане и интерпретация

Измерването на концентрацията на ензима, отчетено за всяка опаковка от 25 kg, трябва да има присъединена неопределеност от 28,6 % от стойността на концентрацията. По-нататъшното използване на тази стойност на неопределеността ще зависи от периодичната проверка на валидността на стойностите и използваните предположения за нейното изчисляване.

9 Обобщение

Неопределеност на измерване*		
Вземане на проби	Аналитична	Обща (комбинирана)
26,8 % (rel)	10,0 % (rel)	28,6 % (rel)

* с множител на покритие 2 (при доверителна вероятност 95 %)

Пример А6: Кадмий и фосфор в повърхностен слой замърсена почва чрез моделен подход

Измервана величина				Оценяване на неопределеността		
Аналит/ Техника	Единица на измерване	Сектор/ Матрица	Обект на вземане на проба	Цел	Модел	Статистика
Cd: GF-ZAAS директно измерване на твърда проба P: Са- Ацетат- лактат метод /Acetate Lactate (CAL) method/	mg kg ⁻¹ на база въздушно- суха почва	Околна среда/ повърхнос- тен слой земяделска почва	Обработвае- ма почва – 143 m x 22 m, дълбочина 30 cm	Обща неопределе- ност (с приноси от всички ефекти, свързани с вземането на проба)	Моделен подход (използване на измервания от проучване на единични ефекти)	Сумиране на дисперсиите на компонентите, в относителни единици

1 Обхват

Оценка на общата (комбинирана) неопределеност на измерването чрез сумиране на индивидуалната неопределеност на приносите от вземане на проби, подготовка на пробите и анализ, като се използва моделен подход.

2 Сценарий и обект за вземане на проби

Изследването има за цел да оцени средната концентрация на кадмий и фосфор в повърхностен слой почва от обект, който е площ от обработваема земя от 0,32 ha (спецификация на измерваната величина). При вземането на проби се използват съставни проби с протокол, който обикновено се прилага за селскостопански контрол.

3 Протокол за вземане на проби

Пробите от областта, обект на вземане на проби, са взети чрез стратифициран протокол с честота на вземане на проби от приблизително 20 инкремента на хектар на дълбочина 30 cm, като се използва почвена сонда. Стратифицираното случайно вземане на проби е определено в Приложение С2.3.

4 Модел на изследване – причинно-следствен моделен подход

4.1 Идентифициране на влиянията при измерване

В общия случай като потенциално значими допринасящи за неопределеността могат да се разглеждат следните източници.

4.1.1 Вземане на проби

Пространственото разпределение на анализа по двуизмерен обект създава два различни компонента на неопределеност от „грешка при избора на точката на дълги разстояния“ (Приложение С2.3):

- *Дисперсията* на съдържанието на анализа *от вземане на проби* между съставни проби от различни местоположения характеризира „статистическото разпределение“ на анализа върху площта на обекта. Тази стойност често зависи от разстоянието между точките за вземане на проби/ местоположенията за вземане на проби.
- Ако пространственият модел на анализа по площта не е представен добре от схемата за вземане на проби (стратегията за вземане на проби), може да възникне изместване, което се дължи на вземането на проби.

В зависимост от използваното средство за вземане на проби могат да се появят различни ефекти, като например грешка от материализиране на точка (Фигура 3). Този ефект може да се прояви при неправилно определено референтно ниво на почвата (например поради вълнообразност на почвената повърхност или трудности при определянето на пластове) или при промяна в действителната дълбочина на вземане на пробата, или в плътността на почвата (напр. при съдържание на влага) или при селективна загуба на почвен материал от средството, с което се взема пробата.

Тези ефекти водят до принос към неопределеността, ако има градиент на съдържанието на анализа по дълбочина („трето измерение“ към обекта за вземане на проба). Поради тази причина тези ефекти, които е трудно да се определят един по един, се обобщават като „*ефект от влияние на дълбочината*“.

4.1.2 Подготовка на пробата

Физическата подготовка на пробата включва стъпката от полевата проба до лабораторната проба. *Механичната обработка* като раздробяване, пресяване, смилане и разделяне намалява количеството на почвения материал. При тези стъпки могат да възникнат грешки поради разлика в продължителността и силата на механичната обработка, хетерогенността, сегрегацията на различни почвени фракции (частици) и разпределението на частиците по размери. Може да възникне грешка от периодичността в избора на точка (Фигура 3) поради *промяна в съдържанието на влага* в изсушената проба на почвата поради сорбция / десорбция на водата от въздуха до равновесно състояние (в зависимост от влажността и свойствата на материала на пробата, например размера на частиците).

4.1.3 Анализ

Анализът е третата стъпка от процеса на измерване, която е свързана с различни видове ефекти, които пораждаат приноси към неопределеността. Аналитичната неопределеност на лабораторните проби може да бъде оценена чрез публикувани по-рано процедури [1, 40]. Разделянето на лабораторната проба на аналитични проби за изпитване добавя принос към неопределеността от вземане на проби; по-специално може да възникне друга „*фундаментална грешка*“. Случайният компонент на този ефект от вземане на проби обаче е включен в прецизността на аналитична повторяемост между изпитваните проби. Значителен систематичен компонент се избягва чрез правилно смесване на прахоборазната проба.

4.2 Причинно-следствена диаграма

Фигура А6.1 представя „причинно-следствената диаграма“ за процеса на измерване. Дадени са източниците на принос към неопределеността за етапите на вземане на проби и подготовка на проби; за анализа са посочени само параметрите за качеството на аналитичните анализи.

4.3 Моделно уравнение

„Входните величини“ на ефектите от вземането на проби, разгледани по-горе, не са съставни части на уравнението, от което се изчислява резултатът от измерването. Подходящо моделно уравнение за цялостния процес на измерване обаче може да се установи чрез въвеждане на съответни номинални корекционни фактори върху аналитичния резултат:

$$x_{site} = \overline{x}_{analy} \times f_{b-loc} \times f_{strat} \times f_{depth} \times f_{prep} \times f_{dry} \quad \text{където}$$

x_{site} = резултат от измерване

$\overline{x}_{analy}$ = средна стойност от анализа на пробите за изпитване

f_{b-loc} = корекционен фактор за отклонение „между местоположенията“

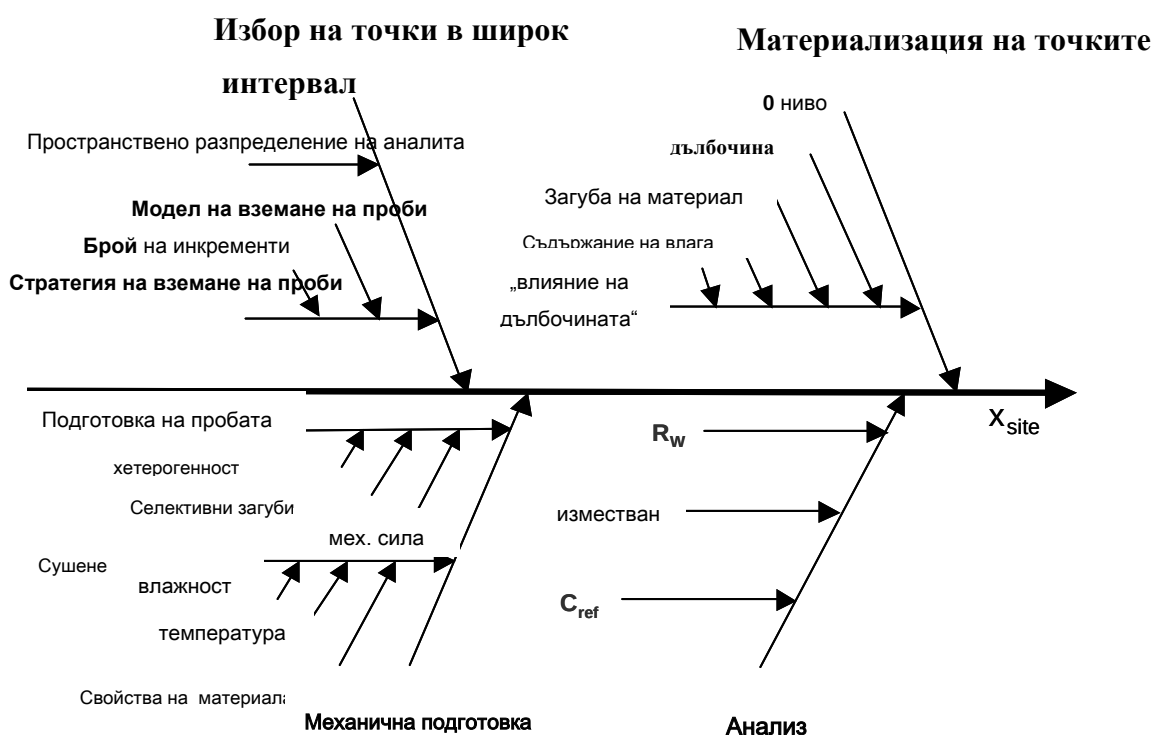
f_{strat} = корекционен фактор за изместване, дължащ се на стратегията за вземане на проби

f_{depth} = корекционен фактор за „влияние от дълбочината“

f_{prep} = корекционен фактор за грешки по време на механичната подготовка на пробата

f_{dry} = корекционен фактор за отклонение, дължащо се на съдържание на влага

Фигура А6.1: Причинно-следствена диаграма за вземане на почва от обработваема земя (R_w е вътрешнолабораторна възпроизводимост)



Ако не е установено значително изместване, всички корекционни фактори могат да бъдат приравнени на единица, така че най-добрата оценка на измерваната величина се дава като:

$$x_{site} = \bar{x}_{analy}$$

Тъй като моделното уравнение е просто (само множители) и като се приеме, че факторите са независими, комбинираната неопределеност може да се получи чрез добавяне на дисперсиите на *относителните стандартни неопределености* от различните ефекти:

$$u_{site} = \sqrt{u_{analy}^2 + u_{b-loc}^2 + u_{strat}^2 + u_{depth}^2 + u_{prep}^2 + u_{dry}^2}$$

5 Вземане на проби и анализ в лабораторията

Масата на пробата се редуцира чрез квартуване, въздушно сушене и пресяване, така че да се подберат зърна с размер < 2 mm.

Анализът е извършен по следните методи – за кадмий чрез GF-AAS със Зееманова корекция („директно измерване на твърда проба“), а за фосфор чрез Ca- Ацетат-лактат (CAL) метод.

6 Резултати от оценка на индивидуалните влияния за това изследване

Оценката на стандартната неопределеност от разпределението на анализа по площта на обекта за вземане на проби се основава на модифицирано вземане на инкременти на база на протокола за вземане на проби. За изясняване на резултата от единичните влияния са проведени допълнителни измервания с цел изследването им.

6.1 Дисперсия от ‘между местоположения’

Площта се разделя на девет квадрата (А, В, С × 1, 2, 3) и от пет квадрата („кръстосано“ на площта) се вземат по три инкремента. Инкрементите от всеки квадрат се комбинират, в резултат, на което се получават пет отделни съставни проби. Тези проби се обработват и анализират отделно. Средната стойност на единичните резултати представлява резултат от измерването в съответствие със спецификацията на измерваната величина.

Аналитичните резултати за двата анализа са показани в Таблица А6.1. Стандартното отклонение между тези стойности (s_{sqr}) отразява дисперсията между съставните проби за всеки определен квадрат.

Стандартната неопределеност на общата средна стойност (т.е. резултатът от измерването), дължаща се на този ефект, може да бъде оценена чрез отчитане на броя на пробите „между местоположенията“, като се използва стандартната грешка на средната стойност:

$$u_{b-loc} = \frac{s_{sqr}}{\sqrt{n_{b-loc}}}$$

Таблица А6.1: Измерени концентрации на кадмий и фосфор в пет квадрата

Квадрат	Cd, mg kg ⁻¹	P, mg kg ⁻¹
A1	0,270	124
A3	0,285	112
B2	0,343	120
C1	0,355	118
C3	0,343	105
$\bar{x}_{sqr}$	0,319	116
s_{sqr}	0,039	8,0
	(12 %)	(6,5 %)
u_{b-loc}	5,4 %	2,9 %

Таблицата показва средната стойност от петте квадрата (резултата от измерване), стандартното отклонение, изчислено на базата на тези стойности (s_{sqr}) и изчисления принос към неопределеността от стандартната грешка на средната стойност (u_{b-loc}).

6.2 Стратегия за вземане на проби

Проверката на съдържанията на анализа за фосфор между квадратите (Таблица А6.1) не показва забележими разлики във всяка посока (нито вертикална, нито хоризонтална, нито диагонална). Така, че за този анализ от този източник не може да се очаква значително изместване (напр. $\leq 0.5\%$) в резултата от измерването.

За кадмий и двата А квадрата показват значително по-ниско съдържание на анализ от В и С квадратите. Такъв градиент не е неочакван за този конкретен район, тъй като С квадратите са на граница с гора, А квадратите са на граница с тревни площи а квадратите 1 и 3 са разположени между други площи обработваема земя. Добре известно е, че в горния пласт на горските почви се натрупват тежки метали, които могат да повлияе на съседни площи.

За да се търси такова влияние е приложен модел на вземане на проби, „базиран на хипотези“. Въпреки това стойностите, измерени при тази стратегия за вземане на проби, откриват само незначителен систематичен ефект. По тази причина за кадмий в бюджета за неопределеност е включена стандартната неопределеност от $\leq 1\%$ от стратегията за вземане на проби.

6.3 „Влияние от дълбочината“

За установяване на различните ефекти, определени като „влияние от дълбочината“, е извършен следният експеримент.

Инкрементни ядра са взети от дълбочина 35 cm в рамките на петте „квадрата за изпитване“. От тези ядра са отделени и комбинирани сегменти от 25 cm–30 cm и 30 cm–35 cm. Таблица А6.2 показва аналитичните резултати за тези проби.

Table A6.2: Експерименти, свързани с влиянието на дълбочината

	Cd, mg kg ⁻¹	P, mg kg ⁻¹
c. (25–30 cm)	0,14	47
c+ (30–35 cm)	0,10	35
x ₋	0,34	124
x ₊	0,30	109
Δx	0,04	15
u _{depth}	3,5%	3,7%

Таблицата показва средни съдържания на дълбочинни пластове от пет ядра с различно местоположение, изчислените гранични съдържания и оценените приноси към неопределеността.

И двата анализа показват статистически значим отрицателен градиент по отношение на дълбочината. Неопределеността, дължаща се на влиянието на дълбочината е оценена чрез отчитане съдържанието на анализите в почвените слоеве под и над референтната дълбочина (c., c+) по следния модел.

Максималното отклонение в дълбочината на вземане на проби се приема, че е не повече от 10 % (т.е. 27 cm – 33 cm). От тези данни долните и горните граници на съдържание (x₋, x₊), свързани със средното съдържание от ядрото на сондата при номинална дълбочина, се оценяват като:

$$x_{-} = \frac{\bar{x} - 0.1c_{-}}{0.9} \quad x_{+} = \frac{\bar{x} + 0.1c_{+}}{1.1}$$

Разликата между x₋ и x₊ (Δx_{depth}) е приета да бъде максималното отклонение от средното съдържание, дължащо се на промяната на дълбочината, от която са взети инкрементите.

Ако се приеме правоъгълно разпределение за отклонението, дължащо се на дълбочината, стандартната неопределеност на средната стойност (Таблица А6.2) може да се оцени като:

$$u_{depth} = \frac{\Delta x_{depth} / 2}{\sqrt{3}}$$

6.4 Разделяне

Първичните полеви проби са разделени на половина седем пъти чрез квартуване като в резултат е получена лабораторна проба, която е 1/64 от началната маса.

За да се установи „влиянието от разделяне“ е извършен следният експеримент. При първото разделяне втората половина от материала не се изхвърля, а се разглежда като дублирана проба, която се обработва като оригиналната проба и се анализира отделно. Таблица А6.3 показва относителните стандартни отклонения между дублираните измервания за всеки от петте квадрата и за двата анализа.

Като опростено приближение, средната стойност на относителните стандартни отклонения се приема за стандартна неопределеност от етапа на разделяне.

$$u_{split} = \bar{s}_{split}$$

Забележка: Наблюдаваното голямо разсейване на стандартните отклонения между повторните измервания трябва да се очаква. χ^2 -разпределението за $df = 1$ показва голяма вероятност за много ниски стойности и средна вероятност за високи стойности.

Таблица А6.3: Относителни стандартни отклонения между дублираните разделени проби и средната стойност от тези стандартни отклонения за двата анализата

Квадрат	Cd (%)	P (%)
A1	0,44	1,49
A3	9,17	2,80
B2	5,32	0,84
C1	3,24	8,88
C3	0,44	1,81
$\bar{s}_{split}$	3,7	3,3

6.5 Сушене

За влиянието от сушене не е провеждан експеримент, но за оценка на ефекта е използвана информация от литературата. Установено е съдържание на влага между 1 % и 3 % за голям брой проби, изсушени на въздух [62]. Според протокола за вземане на проби, измерваната стойност се отнася до въздушно суха почва. Следователно не се изисква корекция на съдържанието на влага за измерванията на концентрацията. Трябва обаче да се има предвид една разлика в съдържанието на влага в диапазон $\Delta x_{dry} = 2$ %. Ако се приеме правоъгълно разпределение в този диапазон, стандартната неопределеност и за двата анализата може да се оцени като:

$$u_{dry} = \frac{\Delta x_{dry} / 2}{\sqrt{3}} = 0.6\%$$

6.6 Анализ

Неопределеността от аналитичния процес за кадмий и фосфор (Таблицы А6.4 и А6.5) е оценена от данни за контрол на качеството като е използван подхода на Nordtest [37].

Таблица А6.4: Компоненти на стандартната неопределеност и комбинирана неопределеност при анализа на пробата почва за кадмий

R_W	Неопределеност от вътрешно лабораторна възпроизводимост, оценена като стандартно отклонение в условия на повторяемост на средната стойност от $n=10$ проби за изпитване и стабилността на апаратурата за работна сесия от един ден	$u_{R_W} = 3,6 \%$
C_{ref}	Неопределеност от сертифицираната стойност на CRM	$u_{ref} = 2,7 \%$
изместване	Няма принос към неопределеността от лабораторно изместване, тъй като резултатите са коригирани за изместването всекидневно чрез измервания на CRM	-
S_{bias}	Принос към неопределеността от стандартното отклонение на средната стойност ($n=3$) от всекидневния анализ на CRM	$u_{bias} = 2,7 \%$
	Комбинирана аналитична неопределеност	$u_{anly} = 5,2 \%$

Table A6.5: Компоненти на стандартната неопределеност и комбинирана неопределеност при анализа на пробата почва за фосфор

R_W	Неопределеност от вътрешно лабораторна възпроизводимост, оценена като стандартно отклонение в условия на повторяемост на средната стойност от $n=1$ проби за изпитване	$u_{R_W} = 1,7 \%$
C_{ref} изместване S_{bias}	Неопределеността от истинността на резултатите, оценена като прецизност в условия на възпроизводимост s_R от междулабораторно сравнение (оценка за най-лошия случай)	$u_{bias} = 9,5 \%$
	Комбинирана аналитична неопределеност	$u_{anly} = 9,7 \%$

6.7 Бюджет на неопределеност и резултатите от измерване

Таблица А6.6 включва оценените стандартни неопределености от разгледаните влияния. Комбинираната неопределеност е изчислена от тези ефекти.

Таблица А6.6: Относителни стандартни неопределености от разгледаните влияния и комбинираната неопределеност за двата анализа

Влияние	Относителна стандартна неопределеност (%)	
	Cd	P
Дисперсия „между местоположения“	5,4	2,9
Стратегия за вземане на проби	1,0	0,5
Дълбочина	3,5	3,7
Разделяне	3,7	3,3
Сушене	0,6	0,6
Анализ	5,2	9,7
Комбинирана неопределеност	9,1	11,3

Резултат от измерване:Cd: 0,32 $\pm$ 0,06 mg kg⁻¹P: 116 $\pm$ 26 mg kg⁻¹

(с множител на покритие 2 за приблизително ниво на доверителна вероятност 95 %)

7 Коментари**7.1 Принос на влиянията**

Таблица А6.6 показва, че процесът на вземане на проби/подготовка на пробата допринася значително към общата неопределеност на измерването. За да се разпознае и оцени значимостта на единичните ефекти/стъпки на процеса, трябва да се вземат предвид няколко аспекта:

7.1.1 *Влиянието „между местоположение“* зависи от хомогенността на областта за вземане на проби и общия брой инкременти, взети от всеки квадрат. Предишни проучвания показват, че 20 инкремента на хектар обработваема земя дават принос към неопределеността от порядъка на аналитичната неопределеност.

7.1.2 *Грешката, дължаща се на стратегията за вземане на проби*, е трудна за определяне, но често може да бъде много по-голяма от тази, наблюдавана в това изследване. На практика тя може да бъде контролирана само чрез „експертна преценка“ за широкомащабното разпределение на анализа върху зоната и избора на подходяща стратегия за вземане на проби.

7.1.3 При моделното изчисляване ефекта *от дълбочината* се разглежда като *неизвестна* систематична грешка, така че отклонението в дълбочина за всички инкременти (повече или по-малко) е в едно и също направление. Това може да е реалистично при конкретни условия; напр. сухата песъчлива почва има тенденция да изпада от долния край на сондата, така че средната дълбочина на инкрементите да бъде твърде малка. Ако бъде открит такъв ефект, тогава е възможно коригиране на систематичното отклонение и трябва да се вземе предвид само компонентът на случайна грешка (т.е. неопределеността намалява с фактор $1/\sqrt{n_{\text{incr}}}$). Обучението на персонала, който взема проби, може да намали тази „грешка от точкова материализация“.

7.1.4 *Ефектът от разделяне* е трудно контролируем, тъй като първоначалното намаляване на масата често се извършва на полето. Той може да допринесе значително, ако методът за намаляване на масата е неподходящ или се изпълнява небрежно. Следователно обучението на персонала за вземане на проби е от голямо значение.

7.1.5 *Ефектът от съдържанието на влага* за въздушно сухи почвени проби в този случай изглежда привидно незначителен.

7.1.6 Неопределеността от *аналитичния процес* може да има доминиращата пропорция към комбинираната неопределеност на измерването (например за кадмий). Тя може да бъде контролирана, ако се спазват стандартните методи за аналитично осигуряване на качеството (например периодично използване на CRM и участие в междулабораторни сравнения). Неопределеността от този източник може да бъде доминираща, когато концентрацията на анализа е близка до аналитичната граница на откриване.

7.1.7 Ефекти, които не са били взети под внимание в това изследване включват продължителността и степента на усилие в процеса на смилане и пресяване и

влажността на почвения материал по време на процеса на вземане на проби. Смята се, че влиянието на тези ефекти не е значително, въпреки че тези предположения трябва да бъдат проверени.

8 Оценка на пригодността на целта на тези измервания

За рутинно измерване съгласно протокола за вземане на проби трябва да се анализира съставна проба от приблизително 10 инкремента.

В това проучване за оценка на приносите към неопределеността от единични ефекти, се вземат 10 допълнителни инкремента и се подготвят и анализират общо 20 (съставни) проби.

Тези допълнителни усилия и разходи не са подходящи за рутинни измервания. Ако обаче измерванията върху обработваемата земя са основният вид изследвания, провеждани от лабораторията, то такова проучване може да бъде полезно за получаване на типична стойност на компонента „грешка от вземане на пробата“ за тези измервания. Освен това, оценката на компонентите на грешките (т.е. бюджет на неопределеността) също ще бъде полезна за оптимизиране на процеса на измерване.

9 Отчитане и интерпретация

Измерванията на средната стойност на концентрация за тази площ в повърхностен слой почва имат стойности на разширена неопределеност, която може да бъде изрезана като $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$ или 18,2 % от стойността на концентрацията на кадмий и 26 mg kg^{-1} или 22,6 % за фосфор.

10 |Обобщение

Аналит	Неопределеност на измерване*		
	Вземане на проби	Анализ	Комбинирана (обща)
Cd	15,0 %	10,4 %	18,2 %
P	11, 6%	19,4 %	22,6 %

* с множител на покритие 2 (т.е. доверителна вероятност 95 %)

Приложение В: Терминология

Точност (Accuracy)	Близост на стойността на резултат от изпитване или измерване и истинската стойност на измерваната величина <i>Забележки:</i> 1 На практика, приетата референтна стойност е подходяща за истинска стойност. 2 Терминът „точност“когато се прилага към набор от резултати от изпитване или измерване, включва комбинация от случайни компоненти и обща систематична грешка или компонент от изместване. 3 Точността е свързана с комбинацията от истинност и прецизност (3.3.4). ISO 3534-2: (2006) [63]
Изместване (Bias)	Разликата между математическото очакване за резултата от изпитване или измерване и истинската стойност <i>Забележки:</i> 1 Изместването е общата систематична грешка като контрастираща със случайната грешка. Възможно е да има един или повече компоненти на систематичната грешка, които имат принос към изместването. По-голямата систематична разлика от истинската стойност се отразява чрез по-голяма стойност на изместването. 2 Изместването на средство за измерване обикновено се оценява чрез средноаритметичното на грешката от индикации за подходящ брой повторни измервания. Грешката от индикации е: “индикация на средството за измерване минус истинска стойност на съответната входна величина“. 3 На практика, приетата референтна стойност е подходяща за истинска стойност. ISO 3534-2: (2006) [63]
Съставна проба (също средна и сборна) Composite sample (also average and aggregate)	Два или повече инкремента/ под-проби смесени заедно в подходящи пропорции, дискретно или непрекъснато (смесена съставна проба), от които може да се получи средна стойност за желаната характеристика. AMC (2005) [64]

Дублирана проба (Duplicate sample)	Една от двете (или повече *) проби или под-проби, получени поотделно по едно и също време чрез една и съща процедура за вземане на проби или под-проба. * за повторна проба
Повторна проба (Replicate sample)	<i>Забележка: Всяка дублирана проба е получена от отделна „точка за вземане на проби“ в „местоположението за вземане на проби“.</i> АМС (2005) [64]
Грешка на резултат (Error of result)	Резултат от изпитване или измерване минус истинската стойност <i>Забележки:</i> <i>1 На практика, приетата референтна стойност е подходяща за истинска стойност.</i> <i>2 Грешката е сума от случайни и систематични грешки.</i> Адаптирано от ISO 3534-2: (2006) [63] (пропуснатата забележка)
Пригодност за целта (Fitness for purpose)	Степента, до която данни, получени в процеса на измерване позволяват на потребителя да вземе техническо и административно правилно решение за предвиденото предназначение. <i>Забележка: Както е дефинирано за аналитичната наука.</i> Thompson and Ramsey (1995) [16]
Хомогенност, хетерогенност (Homogeneity, heterogeneity)	Степен, до която свойство или съставна част е равномерно разпределена в количество материал. <i>Забележки:</i> <i>1. Един материал може да е хомогенен по отношение на даден анализ или свойство, но хетерогенен по отношение на друг.</i> <i>2. Степента на хетерогенност (обратното на хомогенност) е определящ фактор за грешката от вземане на проби.</i> IUPAC (1990) [9]
Инкремент (Increment)	Индивидуална порция от материал, събрана с единично действие на устройството за вземане на проби. IUPAC (1990) [9], АМС (2005) [64]
Лабораторна проба (Laboratory sample)	Проба, приготвена за изпращане в лаборатория с намерение да бъде проверена или изпитана. ISO 78-2 (1999) [65]
Измервана величина (Measurand)	Величина, предвидена за измерване JCGM 200:2012 [43]

Измервателна неопределеност (Measurement Uncertainty)	<i>виж</i> Неопределеност на измерване
Прецизност (Precision)	Близост на независими резултати от изпитване / измерване, получени при определени условия <i>Забележки:</i> 1. Прецизността зависи само от разпределението на случайните грешки и не се свързва с истинската стойност или стойността по спецификация. 2. Прецизността обикновено се изразява чрез непрецизността и се изчислява като стандартно отклонение на резултатите от изпитване. По-малка прецизност се отразява чрез по-голямо стандартно отклонение. 3. Количественото изразяване на прецизността критично зависи от определените условия. Условията на повторяемост и условията на възпроизводимост са конкретен набор от екстремно определените условия. ISO 3534-2: (2006) [63]
Първична проба (Primary sample)	Събиране на един или повече инкременти или единици първоначално взети от дадена популация. <i>Забележка:</i> Терминът първичен в този случай не се отнася към качеството на пробата, а по-скоро за факта, че пробата е взета на етап по-ранен от етапа на измерване. IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]
Случайна грешка на резултат (Random error of result)	Компонент на грешката на резултата, който в хода на поредицата резултати от изпитване или измерване за една и съща характеристика или величина се променя по непредсказуем начин <i>Забележка:</i> Случайната грешка не е възможно да се коригира. ISO 3534-2: (2006) [63]
Случайна проба (Random sample)	Проба, избрана чрез случайно вземане на проби. ISO 3534-2: (2006) [63] (Пропуснатата забележка)
Случайно вземане на проби (Random sampling)	Вземане на проби, при което една проба от популация от n единици за вземане на проби се взема по такъв начин, че всички възможни комбинации от n единици за вземане на проби са с повишена вероятност да бъдат избрани. ISO 3534-2: (2006) [63]

Просто случайно вземане на проби (Simple random sampling)	Вземане на проби, при което една проба от популация от n единици за вземане на проби се взема по такъв начин, че всички възможни комбинации от n единици за вземане на проби са с една и съща вероятност да бъдат избрани <i>Забележка 1: При вземане на съставна проба, ако единицата за вземане на проба е инкремент, местоположението, разграничаването и екстракцията на инкрементите е такова, че всички единици за вземане на проби имат еднаква вероятност да бъдат избрани.</i> ISO 3534-2: (2006) [63]
Референтно вземане на проби (Reference sampling)	Подробно охарактеризиране на площ с използване на единично устройство за вземане на проби и една лаборатория, позволяващо създаването на модел на разпределение с цел прогнозиране на концентрацията на елементите с известна неопределеност във всяка точка на вземане на проби IUPAC (2005) [66]
Референтен обект за вземане на проби (Reference sampling target)	Аналогът при вземане на проби на референтен материал или сертифициран референтен материал (в химическия анализ). <i>Забележка: Обект на вземане на проба, на който една или няколко от концентрациите на елементните са добре охарактеризирани от гледна точка на пространствена/времева променливост. Аналогът на референтен материал или сертифициран референтен материал (от химичния анализ) при вземане на проби (бележки, адаптирани от IUPAC (2003) проект на указания; първоначално формулирани в ISO Guide 30: 1992).</i> Thompson and Ramsey (1995) [16]
Представителна проба (Representative sample)	Проба, получена съгласно план за вземане на проби, за която се очаква че отразява адекватно свойствата, които са от интерес в изходната генерална съвкупност. IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]
Проба (Sample)	Порция материал, избран от по-голямо количество материал. IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]

Подготовка на пробата (Sample preparation)	Набор от операции, необходими за трансформиране на средна или съставна проби в лабораторна проба или проба за изпитване. <i>ПРИМЕР</i> Намаляване на размера на частиците, смесване или разделяне на проба. <i>Забележки:</i> 1. За конкретни материали, завършването на всяка операция на разделяне на пробата, определя начало на следваща стъпка от подготовката ѝ. 2. Подготовката на пробата не трябва, доколкото е възможно, да променя свойствата на пробата да представлява популацията, от която е взета. Адаптирано от ISO 3534-2: (2006) [63] (формулировката е променена, за да включи средна или съставна проба и се отнася към химично измерване)
Предварителна обработка на пробата (Sample pre-treatment)	Събирателно наименование за всички процедури, използвани за подготовката на проба до определено състояние, което позволява последващо изследване или анализ или дългосрочно съхранение <i>Забележка 1:</i> Предварителната обработка включва напр. смесване, разделяне, сушене, раздробяване, стабилизиране. Адаптирано от ISO 11074:2015 [67] (премахнати ограниченията за проби от почва)
Размер на проба (Sample size)	Брой от единици или количество материал, съставляващ проба. ISO 11074:2015 [67], ISO 7002: A.40 (1986) [68]
Пробовземач Персонал вземащ проби (Sampler; sampling personnel)	Лице или група от лица, извършващи процедурите за вземане на проби на мястото на вземане на проби. <i>Забележка 1:</i> Средства и други устройства за получаване на проби понякога също се наричат „пробовземачи“. В този случай се изписва „устройства за вземане на проби“ или „оборудване за вземане на проби“. ISO 11074:2015 [67]
Вземане на проби (Sampling)	Действие, свързано с вземане или съставяне на проба. ISO 3534-2: (2006) [63]
Изместване при вземане на проби (Sampling bias)	Част от общото изместване при измерване, дължащо се на вземане на проби. AMC (2005) [64]

Местоположение за вземане на проби (Sampling location)	Мястото, където се извършва вземане на проби в рамките на обекта за вземане на проби. Може да се използва за местоположение, от което се вземат дублиращи (или повторни) проби в определени точки за вземане на проби.
План за вземане на проби (Sampling plan)	Предварително определена процедура за избор, вземане, консервиране, транспортиране и подготовка на порциите, които се отделят като проба от дадена популация. IUPAC (1990) [9], AMC (2005) [64]
Точка за вземане на проба (Sampling point)	Мястото, където се извършва вземане на проби в рамките на местоположението за вземане на проби. Може да се използва за конкретна точка, от която се взема дублирана (или повторна) проба в рамките на местоположението за вземане на проби. <i>Забележка: Точността, с която се определя мястото за вземане на проби в пространството или времето, зависи от метода на изследване. Дублирани проби се вземат от точки за вземане на проби, които отразяват тази точност.</i>
Прецизност при вземане на проби (Sampling precision)	Част от общата прецизност на измерване, дължаща се на вземане на проби. AMC (2005) [64]
Процедура за вземане на проби (Sampling procedure)	Работни изисквания и/или инструкции, свързани с използването на конкретен план за вземане на проби (т.е. инструкциите за изпълнение на плана) AMC (2005) [64]
Обект за вземане на проби (Sampling target)	Порция от материал в определен момент, за която се очаква да представлява пробата. <i>Забележки:</i> <i>1. Обектът за вземане на проба трябва да се определи преди разработване на план за вземане на проби.</i> <i>2. Обектът за вземане на проба може да се определи от законодателство (напр. размер на партида).</i> <i>3. Ако свойствата и характеристиките (напр. химичния състав) на определена област или период представляват интерес и трябва да бъдат известни, тогава това може да се счита за обект за вземане на проби.</i> AMC (2005) [64]
Неопределеност при вземане на проби (Sampling uncertainty)	Виж Неопределеност от вземане на проби

Под-проба (Sub-sample)	Избрана част от проба. <i>Забележка: Под-пробата може да бъде избрана по същия метод, по който е избрана първоначалната проба, но не е необходимо да е така.</i> ISO 3534-2: (2006) [63] (“под-проба”)
Вземане на под-проба (разделяне на проба) (Sub-sampling (sample division))	Процес на избор на една или повече под-проби от проба на генералната съвкупност. ISO 11074:2015 [67]
Систематична грешка на резултат (Systematic error of result)	Компонент на грешката на резултата, който в хода на поредица резултати от изпитвания или резултати от измервания за една и съща характеристика или величина, остава постоянен или се променя по предвидим начин. <i>Забележка: Систематичните грешки и причините за тяхната поява могат да бъдат известни и неизвестни.</i> ISO 3534-2: (2006) [63]
Систематично вземане на проба (Systematic sampling)	Вземане на проби в съответствие със систематичен план. Адаптирано от ISO 3534-2: (2006) [63] (пропусната забележка)
Порция за изпитване (Test portion)	Количество материал, отделено от пробата, с подходящ размер за измерване на концентрацията или друго свойство, представляващо интерес. IUPAC (1990) [9], ISO 11074: 2015 [67], AMC (2005) [64]
Проба за изпитване (Test sample)	Проба, приготвена от лабораторна проба, от която е взета порция за изпитване или анализ. IUPAC (1990) [9], ISO 11074:2015 [67], AMC (2005) [64]
Истинност (Trueness)	Близост на математическото очакване на резултати от изпитване или измерване и истинската стойност. <i>Забележки:</i> 1. Измерването на истинността обикновено се изразява чрез изместването. 2. Истинността понякога се отнася към „точност на средната стойност“. Това използване не се препоръчва. 3. На практика приетата референтна стойност замества истинската стойност. ISO 3534-2: (2006) [63]

Истинност (Trueness)	Близост на математическото очакване на резултати от изпитване или измерване и истинската стойност. <i>Забележки:</i> 1. Измерването на истинността обикновено се изразява чрез изместването. 2. Истинността понякога се отнася към „точност на средната стойност“. Това използване не се препоръчва. 3. На практика приетата референтна стойност замества истинската стойност. ISO 3534-2: (2006) [63]
Неопределеност (на измерване) (Uncertainty (of measurement))	Параметър, присъединен към резултата от измерване, който характеризира стойностите, които могат да се припишат на измерваната величина <i>Забележки:</i> 1. Параметърът може да бъде напр. стандартно отклонение (или негово кратно) или половината от широчината на интервал с определена доверителна вероятност. 2. Неопределеността на измерване в общия случай обхваща много компоненти. Някои от тях могат да бъдат оценени на базата на статистическото разпределение на резултатите от серии измервания и могат да бъдат характеризирани от експериментални стандартни отклонения. Другите компоненти, които също могат да се характеризират чрез стандартни отклонения се оценяват от приети вероятностни разпределения, на база на опит или на друга информация. 3. Подразбира се, че резултатът от измерването е най- добрата оценка на стойността на измерваната величина и че всички компоненти на неопределеността, включително тези, които възникват от систематични въздействия, такива като компонентите, свързани с корекции и референтни еталони, допринасят за дисперсията. 4. (добавена) Ако измерваната величина е определена като величина в рамките на обекта за вземане на проба, тогава неопределеността от вземане на проби е включена в неопределеността от измерване. JCGM 100 (2008) / ISO/IEC Guide 98-3:2008 [2]
Фактор на неопределеност (Uncertainty factor)	Факторът, чрез който измерената стойност се умножава и дели, за да се определят границите на интервала на неопределеност. Ramsey and Ellison (2015) [23].
Неопределеност, дължаща се на вземане на проби (Uncertainty from sampling)	Частта от общата неопределеност на измерване, която се приписва на вземането на проби. Забележка. Нарича се също неопределеност от вземане на проби. IUPAC (2005) [66]

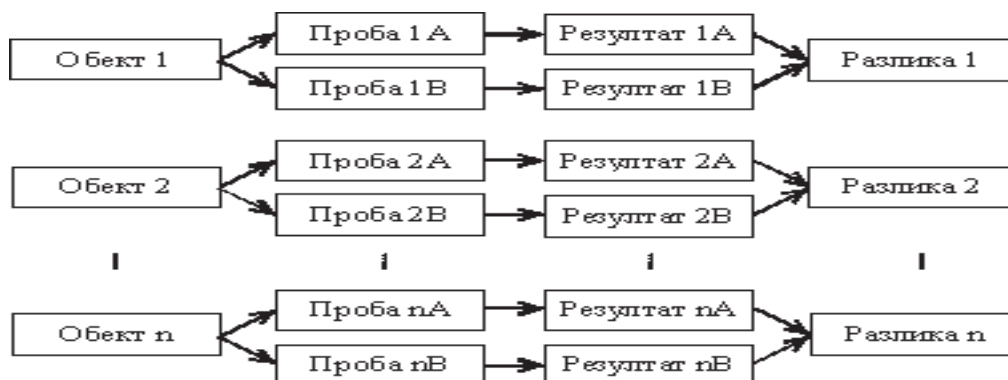
Приложение С: Полезни статистически процедури

С1. Оценяване на изместването между два метода за вземане на проби чрез използване на двойка проби

Методът с използване на двойка проби се осъществява чрез събиране на една проба, съгласно двата разглеждани протокола за вземане на проби от всеки от няколкото броя обекти за вземане на проби (за предпочитане $n > 20$). Методът е общоприложим, но е особено подходящ за сравняване на потенциално нов протокол с установен протокол при рутинна употреба. За всеки метод, процедурата за вземане на проби трябва да осигури, че е случайна по някакъв начин, например чрез стартиране на събирането на инкременти от произволна позиция в обекта за вземане на проби и ориентиране на мрежа от инкременти в произволна посока. Събраните проби се анализират в условия на случайна повторяемост, така че аналитичното изместване да се елиминира.

Моделът, показан по-долу на Фигура С1.1, осигурява минимум допълнителна работа за всеки обект за вземане на проба, така че експериментът да може да бъде изпълнен на ниска цена, без да се прекъсва потока от рутинно вземане на проби. Резултатът също е груб, защото се извлича от данни, събрани от много типични, но различни обекти за вземане на проба. Следователно той представлява средното изместване между резултатите от двата протокола, а не изместванията срещани в един и същ обект за вземане на проба, който може да се окаже нетипичен.

Фигура С1.1: Модел на експеримент за оценяване на изместване между два метода за вземане на проби

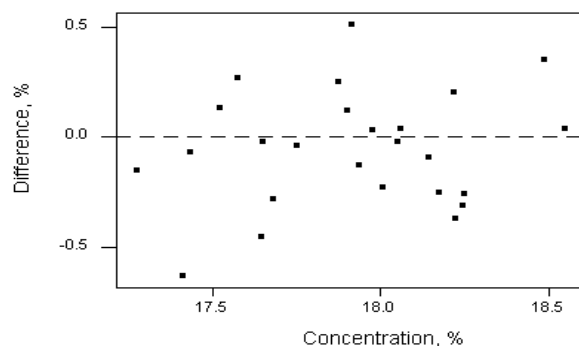


Модел на експеримент за оценка на изместване между два метода А и В чрез събиране на двойки проби от всеки обект за вземане на проба.

Първият етап от прегледа на резултатите е да се провери дали разликите за двойките проби зависят от концентрацията на анализа. Това е особено вероятно да се случи, ако обхватът на концентрация в обектите за вземане на проби е широк. Графичното представяне е полезно за визуална проверка. Когато няма зависимост, оценката на изместването е средната стойност на разликите на определените двойки проби и тази средна стойност може да бъде проверена за значителна разлика от нула по обичайния начин. В примера, показан на Фигура С1.2, очевидно няма съществена зависимост между определените разлики и концентрацията и изместването между методите не се различава значително от нула при 95 % ниво на доверителна вероятност при двустранен t -тест. Когато има ясно изместване, което зависи от концентрацията, както е на Фигура С1.3, изместването трябва да се изрази като функция от концентрацията. В илюстрирания случай има доказателства (установени чрез метода на функционалната

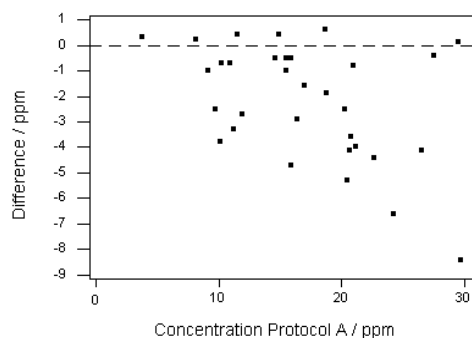
връзка [59]) за значително ротационно изместване с тенденция, изразена с уравнението
Резултат (В) = Резултат (А) $\times$ 1,2.

Фигура С1.2: Няма значително изместване или тенденция



Разлики между резултати от два протокола за вземане на проби, приложени към 25 обекта за вземане на проби като функция от концентрацията. Няма значително изместване и предположение за зависимост на изместването от концентрацията.

Фигура С1.3: Значително изместване и тенденция



Разлики между резултати от два протокола за вземане на проби, приложени към 33 обекта за вземане на проби, изразени като функция от концентрацията. Има значително изместване (защото 27/33 резултата са отрицателни) и абсолютното изместване нараства с нарастване на концентрацията.

С2. Допълнително описание на грешките от вземане на проби от гледна точка на теорията за вземане на проби

С2.1 Грешка от статистическите тегла (приноси) (SWE) формира свой собствен клас. Тя възниква например, ако партидата (обекта за вземане на проби) се състои от под-партиди с различни размери, но средната концентрация се оценява като обикновена средна стойност, без да се вземат предвид размерите на под-партидите. Правилният метод е да се изчисли претеглената средна стойност, като се използват размерите на под-партидите като принос (тежест). При анализ на поточен материал, грешката от претегляне се генерира, ако дебитът се променя, но не се взема предвид при изчисляването на средната стойност; в този случай дебитите трябва да се записват едновременно с вземането на проби и да се използват като приноси при изчисляване на средната стойност. Друга възможност е да се използва устройство за вземане на проби, което взема проби, чийто размер е пропорционален на дебита и размерите на пробите да се използват като приноси при изчисляване на средната стойност. Трябва да се отбележи, че ако съставната проба е получена от под-проби, тогава трябва да се използва пропорционално вземане на проби; в противен случай в съставната проба се генерира грешка от статистическите тегла.

С2.2 Грешка от групиране и разделяне (GSE) е вторият термин за грешка, свързан с късоинтервални грешки. Дължи се на факта, че пробата обикновено не се взема фрагмент по фрагмент, а като група от фрагменти. Този тип грешка се наблюдава, ако в материала има сегрегация. Обикновено тази грешка не се оценява. Гу обаче показва, че ако вземането на проба е извършено коректно, GSE е по-малка или най-много равна на фундаменталната грешка от вземане на проби (FSE).

С2.3 Грешка от избора на точки (PSE). Когато средната стойност на непрекъснат обект (напр. технологичен поток, река, замърсен участък, ...) се изчислява чрез използване на дискретни проби, неопределеността на средната стойност зависи от стратегията за вземане на проби, тъй като резултатите обикновено са *автокорелирани*. Тази грешка се нарича грешка от избора на точка (PSE) и зависи от стратегията за вземане на проби. Могат да се приложат три основни стратегии за вземане на пробите (виж B2.1):

- 1) **Случайно вземане на проби:** Времето или местоположението на N точки за вземане на проби са разпределени на случаен принцип в обекта за вземане на проби.
- 2) **Стратифицирано (случайно) вземане на проби:** Партидата първо се разделя на N под-партиди и във всяка под-партида точката за вземане на проби се определя на случаен принцип.
- 3) **Систематично (стратифицирано) вземане на проби:** Всички N проби се събират на равни разстояния (в случай на едно измерение) или по фиксирана симетрична схема (за обекти, които от гледна точка на вземане на проби имат две или повече измерения).

Оценяване на стандартното отклонение на средната стойност на партидата

Случайно вземане на проби: $s(a_L) = \frac{s_p}{\sqrt{N}}$

Стратифицирано вземане на проби: $s(a_L) = \frac{s_{strat}}{\sqrt{N}}$

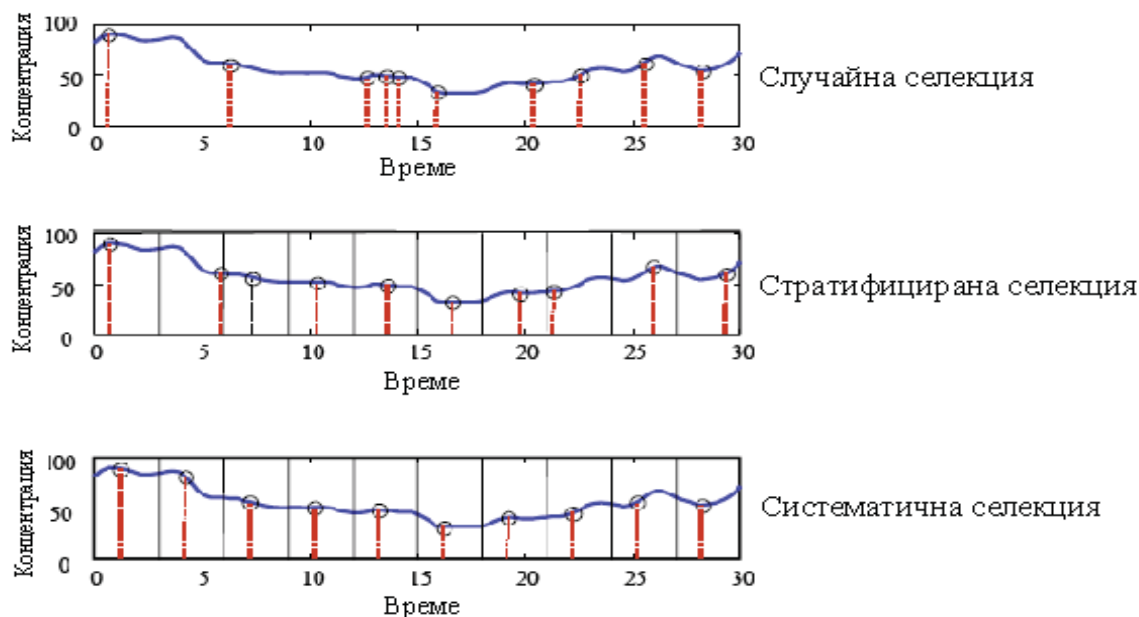
Систематично вземане на проби: $s(a_L) = \frac{s_{sys}}{\sqrt{N}}$

s_{strat} и s_{sys} са оценките на стандартните отклонения, когато автокорелацията е взета под внимание.

Забележка: Тези уравнения приемат еднакъв размер на инкрементите. За други случаи виж пример [69]

Обикновено се приема неравенството $s_p > s_{strat} > s_{sys}$, с изключение на систематичното вземане на проби, когато честотата на вземане на проби е кратна на честотата на процеса. В този случай систематичното вземане на проби не е добър избор и средната стойност може да е изместена.

Фигура С2.1: Стратегии за вземане на проби



Десет проби са подбрани от обект за вземане на проби чрез използване на *случайно*, *стратифицирано* случайно и *систематично* стратифицирано вземане на проби.

Оценяване на PSE

Хетерогенността на разпределението на едномерна партида може да се характеризира чрез провеждане на вариографски експеримент, т.е. N проби се събират от обекта за вземане на проби, като се използва систематичен избор на проби. N трябва да бъде най-малко 30, за предпочитане 60 ... 100. Трябва да се използва пропорционално кръстосано вземане на проби или ако не е възможно (когато се вземат проби от големи потоци газ или течност), дебитът трябва да се записва едновременно с времето за вземане на проби. От тези резултати експерименталната хетерогенност h_i може да бъде изчислена като относителна дисперсия за средната стойност на партидата (или средната стойност на обекта за вземане на проби). Когато се събират и анализират N проби с размер M_i (резултатите са a_i). M_i може да бъде и дебитът, ако не може да се извърши пропорционално вземане на проби.

$$h_i = \frac{a_i - a_L}{a_L} \frac{M_i}{M} \quad (i=1, 2, \dots, N)$$

където a_L е претеглената средна стойност на партидата:

$$a_L = \frac{\sum M_i a_i}{\sum M_i} = \frac{1}{N} \sum \left(\frac{M_i}{M} \right) a_i$$

Стандартното отклонение, дължащо се на хетерогеността h е равно на *относителното стандартно отклонение* на партидата или порцеса, s_p .

За охарактеризиране на променливостта на процес, експерименталната вариограма се изчислява от хетерогеностите:

$$V_j = \frac{1}{2(N-j)} \sum_{i=1}^{N-j} (h_{i+j} - h_i)^2, \quad j=1, 2, \dots, \frac{N}{2}$$

Тази вариограма трябва да се интегрира, за да се изчисли PSE за различни стратегии на вземане на проби. Гу използва устойчиво числено интегриране.

С3. Източници на софтуер и изчисления

Класическият анализ на дисперсиите (ANOVA) е наличен в повечето основни софтуерни таблици за еднофакторен ANOVA, но резултатът обикновено не включва явни стойности за всички вариации на компонентите. *F*-тестове и други стандартни статистически тестове за нормалното разпределение също се прилагат в повечето електронни таблици

Програмите за класическите и устойчиви статистически методи като цяло са достъпни от RSC/AMC. Програмите, предназначени да поддържат приложения на емпиричния подход, описан в това Ръководство, включват RANOVA както за балансиран, така и за небалансиран дизайн, и RANOVA2 за същия, но също така включващ оценката на фактора на неопределеност и при избор за модели с повече от две дублирани проби.

(<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/index.asp>).

Тестовите за „бегълци“ (напр. на Grubb's или Dixon's) са по-малко достъпни, тъй като това е софтуер за интервалния метод. Интервалният метод обаче може да бъде приложен сравнително просто като се използват функции за минимум и максимум в електронна таблица.

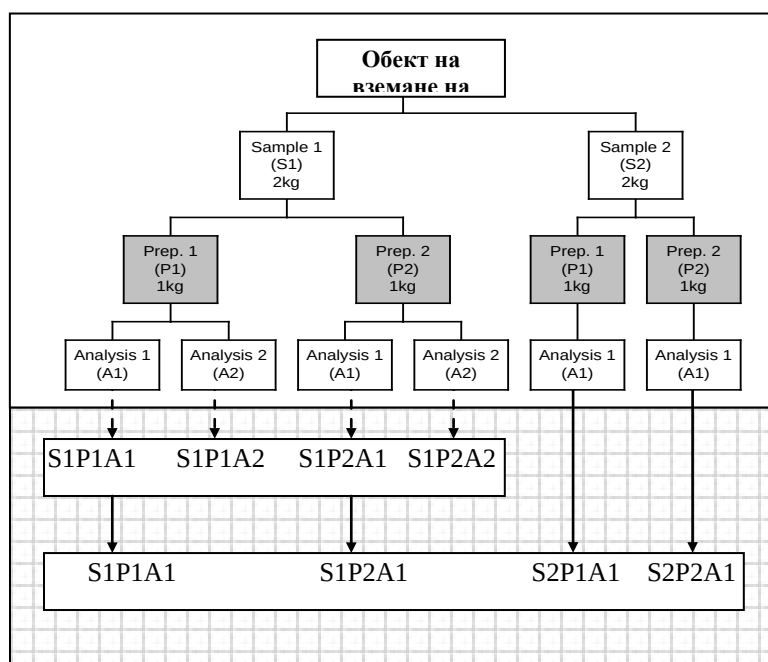
Интервалните изчисления (демонстрирани в Раздел 7 на Приложение А3) са лесно изпълними чрез използване на стандартна електронна таблица.

Приложение D: Алтернативни експериментални модели за емпирична оценка на неопределеността

1. Многостепенни модели за оценяване на ефекти от други компоненти

Общият балансиран дизайн за емпиричната оценка на неопределеността (Фигура 2) включва неопределеността от физическата подготовка на етапа на вземане на проба. Може да се използва алтернативен експериментален модел (Фигура D.1) за отделна оценка на неопределеността от този източник (s_{prep}). Вземат се две под-проби от двете първични проби и се подготвят поотделно (сивите кутии на Фигура D.1). Дублирани порции за изпитване са взети от тези под-проби, така че да може да оцени също приноса от анализа. От тези под-проби се вземат дублирани порции за изпитване, така че аналитичният принос също да може да бъде оценен. За разделяне на всички тези източници на дисперсия може да се използва устойчива ANOVA (Фигура A1.2 и Приложение C3), като се избират две различни подмножества от четири измервания, показани на Фигура D.1. Пълните подробности за приложението на този модел при вземане на проби от храна са разгледани в референция [22].

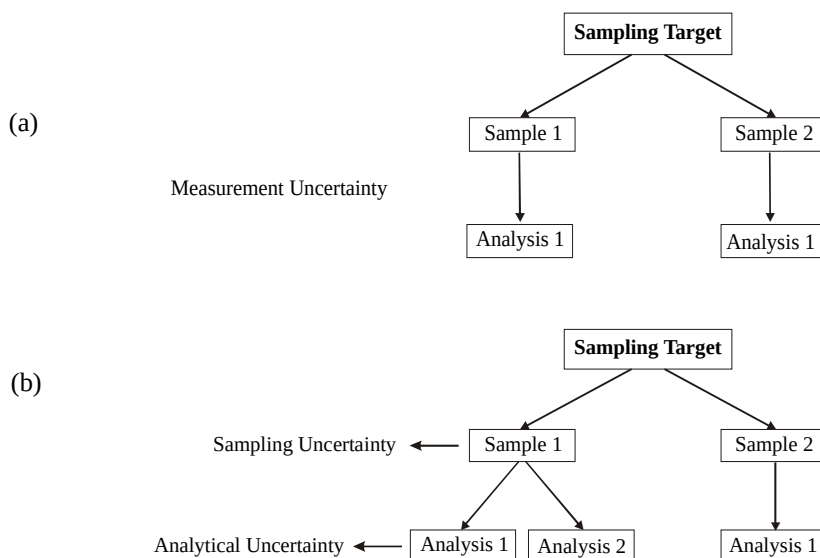
Фигура D.1: Експериментален модел използван за оценка на неопределеността от вземане на проби, подготовка на пробата и анализ



* По-горната секция изобразява три степенен небалансиран експериментален модел. Допълнителният ред в този експериментален модел, необходим за оценка на s_{prep} , е показан от сивите кутии. Долната секция (в каре) показва групите данни, необходими за прилагането на ANOVA, така че да се осигурят оценки на s_{samp} , s_{prep} и s_{anal} , т.е. статистическия модел. Фигурата е взета от референция [22] с разрешение на Кралското дружество на химиците (Royal Society of Chemistry).

2. Опростени и небалансирани модели за намаляване на разходите от прилагане

Фигура D.2: Две опростени алтернативи на пълния балансиран модел (Фигура 2), които могат да се приложат за намаляване на разходите за оценка на неопределеността при използване на емпиричен подход: (a) опростен балансиран модел и (b) небалансиран модел



Опростеният модел (Фигура D.2a) включва същите дублирани проби, както в пълния балансиран модел (Фигура 2), но не включва дублирани химични анализи. Неопределеността, оценена с помощта на този модел, дава общата неопределеност на измерването, без отделни стойности за компонентите на неопределеността от вземането на проби или анализа. Ако тези компоненти са необходими, аналитичната неопределеност може да бъде оценена външно от лабораторията и да бъде изведена от общата неопределеност, за да се даде отделна оценка на неопределеността от вземане на проби като се използва Уравнение 1. Основното предимство на този модел е, че аналитичните разходи за изпълнението са на половина от тези при прилагане на пълния балансиран модел при същия брой дублирани проби. Като алтернатива могат да се вземат два пъти повече дублирани проби от два пъти повече обекти за вземане на проби, за да се увеличи тяхната представителност, при същите разходи за химичен анализ.

Небалансираният модел (Фигура D.2b) е междинен между тези два модела, като се извършва само едно дублиране на анализа за една от дублираните проби. Тук предимството е, че се дава оценка за неопределеността от вземане на проби и от анализа както и за общата неопределеност (със същите ограничения, посочени при пълния балансиран модел в Раздел 9.4.2). Допълнителните аналитични разходи са намалени с 33 % в сравнение с тези при прилагане на пълен балансиран модел. Степените на свобода в този случай са подобни както при оценка на дисперсиите от вземане на проби и от анализа, което е икономически по-изгодно от допълнителните степени на свобода за аналитичната неопределеност в случай на пълен балансиран модел.

Класическата ANOVA може да се приложи към резултатите на двата модела, като се използват много различни софтуерни пакети за електронни таблици (Приложение C3).

Библиография

- 1 Ellison S L R, Williams A (eds) (2012) Eurachem/CITAC Guide: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 3rd edition, ISBN 978-0-948926-30-3. Available from <http://www.eurchem.org/>
- 2 JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data - Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). Sevres, (2008). <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>. Also available as ISO/IEC CD Guide 98-3, Evaluation of measurement data - Part 3: Guide to uncertainty in measurement (GUM), International Organization for Standardization, Geneva (2008)
- 3 Ellison S L R, Roesslein M, Williams A (eds) (1995) Eurachem Guide: *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Eurachem, 1st edition. ISBN 0-948926-08-2
- 4 Analytical Methods Committee (1995) Uncertainty of measurement: implications of its use in analytical science. *Analyst*, 120, 2303–2308.
- 5 ISO 21748:2017 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation. International Organization for Standardization, Geneva (2017)
- 6 Gy P M (1979) *Sampling of Particulate Materials – Theory and Practice*. Elsevier, Amsterdam, 431pp.
- 7 Codex (2004) General Guidelines on Sampling. CAC/GL-2004 (http://www.codexalimentarius.net/download/standards/10141/CXG_050e.pdf)
- 8 Nordtest (2007) Uncertainty from sampling. A Nordtest handbook for sampling planners and sampling quality assurance and uncertainty estimation. NT tec 604/TR604 (www.nordicinnovation.net)
- 9 IUPAC (1990) Nomenclature for sampling in analytical chemistry (Recommendations 1990), prepared for publication by Horwitz W, *Pure and Applied Chemistry*, 62, 1193–1208.
- 10 Lee J C, Ramsey M H (2001) Modelling measurement uncertainty as a function of concentration: an example from a contaminated land investigation. *Analyst*, 126 (10), 1784–1791.
- 11 Ellison, S L R, Ramsey M H, Lawrance P, Stuart B, Minguez J, Walker M J (2017) Is measurement uncertainty from sampling related to analyte concentration? *Analytical Methods*, 9, 5989–5996. DOI: 10.1039/C7AY00752C. <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ay/c7ay00752c#!divAbstract>
- 12 Magnusson B, Näykki T, Hovind H, Krysell M, Sahlin E, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017. Available from www.nordtest.info
- 13 Gy P M (1992) *Sampling of Heterogeneous and Dynamic Material Systems*. Elsevier, Amsterdam.
- 14 Magnusson B. and Örnemark U. (eds.) Eurachem Guide: *The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0.
- 15 Ramsey M H, Squire S, Gardner M J (1999) Synthetic reference sampling target for the estimation of measurement uncertainty. *Analyst*, 124 (11), 1701–1706.
- 16 Thompson M, Ramsey M H (1995) Quality concepts and practices applied to sampling – an exploratory study. *Analyst*, 120, 261–270.
- 17 Ramsey M H, Geelhoed B, Damant, AP, Wood, R (2011) Improved evaluation of measurement uncertainty from sampling by inclusion of between-sampler bias using sampling proficiency testing. *Analyst*, 136 (7), 1313 – 1321. DOI:10.1039/C0AN00705F.
- 18 Ramsey M H (1998) Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 97–104.
- 19 Lyn J A, Ramsey M H, Coad D S, Damant A P, Wood R, Boon K A (2007) The duplicate method of uncertainty estimation: are 8 targets enough? *Analyst* 132, 1147–1152. DOI: 10.1039/b702691a.
- 20 Rostron P and Ramsey M H (2012) Cost effective, robust estimation of measurement uncertainty from sampling using unbalanced ANOVA. *Accreditation and Quality Assurance*. 17, 1, 7–14. DOI: 10.1007/s00769-011-0846-2

- 21 Ramsey M H and Ellison S L R (2017) Combined uncertainty factor for sampling and analysis. *Accreditation and Quality Assurance*, 22(4), 187-189 DOI 10.1007/s00769-017-1271-y
- 22 Lyn J A, Ramsey M H, Fussel R J, Wood R (2003) Measurement uncertainty from physical sample preparation: estimation including systematic error. *Analyst*, 128 (11), 1391 – 1398
- 23 Ramsey M H, Ellison S L R (2015) Uncertainty Factor: an alternative way to express measurement uncertainty in chemical measurement. *Accreditation and Quality Assurance*. 20, 2,153-155. doi:10.1007/s00769-015-1115-6
- 24 Ramsey M H, Argyraki A (1997) Estimation of measurement uncertainty from field sampling: implications for the classification of contaminated land. *Science of the Total Environment*, 198, 243–257.
- 25 De Zorzi P, Belli M, Barbizzi S, Menegon S, Deluisa A (2002) A practical approach to assessment of sampling uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance*, 7, 182–188.
- 26 De Zorzi, Barbizzi S, Belli M, Barbina M, Fajgelj A, Jacimovic R, Jeran Z, Menegon S, Pati A, Petruzzelli G, Sansone U, Van der Perk M. (2008) Estimation of uncertainty arising from different soil sampling devices: The use of variogram parameters. *Chemosphere* 70, 745–752. DOI:10.1016/j.chemosphere.2007.07.068
- 27 Kurfurst U, Desaulles A, Rehnert A, Muntau H (2004) Estimation of measurement uncertainty by the budget approach for heavy metal content in soils under different land use. *Accreditation and Quality Assurance*, 9, 64–75.
- 28 Minkkinen P (2004) Practical applications of sampling theory. *Chemometrics and Intelligent Lab. Systems*, 74, 85–94.
- 29 Gy P M (1998) *Sampling for Analytical Purposes*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- 30 Gy P M (2004) Proceedings of First World Conference on Sampling and Blending. Special Issue of *Chemometrics and Intelligent Lab. Systems*, 74, 7–70.
- 31 Pitard F F (1993) *Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice*. CRC Press, Boca Raton, 2nd edition.
- 32 Smith P L (2001) *A Primer for Sampling Solids, Liquids and Gases – Based on the Seven Sampling Errors of Pierre Gy*. ASA SIAM, USA.
- 33 Analytical Methods Committee (2001). Robust statistics: a method of coping with outliers. Technical Brief No.6, Royal Society of Chemistry, London.
<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp>
- 34 Ramsey M H (1993) Sampling and analytical quality control (SAX) for improved error estimation in the measurement of heavy metals in the environment, using robust analysis of variance. *Applied Geochemistry*, 2, 149–153.
- 35 Nordtest Sampler Certification, Version 1-0, Nordic Innovation Centre (2005).
- 36 Thompson M, Wood R (1995) Harmonised guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories. *Pure and Applied Chemistry*, 67, 649–666.
- 37 Magnusson B, Naykki T, Hovind H, Krysell M (2003) *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty*. NORDTEST report TR 537 (project 1589-02). Can be obtained from www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm under link Rapporter.
- 38 Thompson M, Coles B J, Douglas J K (2002) Quality control of sampling: proof of concept. *Analyst*, 127, 174–177.
- 39 Farrington D, Jervis A, Shelley S, Damant A, Wood R, Thompson M (2004) A pilot study of routine quality control of sampling by the SAD method, applied to packaged and bulk foods. *Analyst*, 129, 359–363.
- 40 Codex (2004) Guidelines on measurement uncertainty CAC/GL 54-2004.
- 41 Ellison S L R and Williams A (Eds). Eurachem/CITAC guide: Use of uncertainty information in compliance assessment. (First Edition, 2007). Available from www.eurachem.org.
- 42 ISO/IEC Guide 98-4:2012(en) Uncertainty of measurement — Part 4: Role of measurement uncertainty in conformity assessment. International Organization for Standardization, Geneva (2012).

- 43 JCGM 200:2012 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) 3rd edition.
- 44 Bettencourt da Silva R, Williams A (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Setting and Using Target Uncertainty in Chemical Measurement, (1st ed. 2015). Available from www.eurachem.org.
- 45 Ramsey M H, Thompson M, Hale M (1992) Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. *Journal of Geochemical Exploration*, 44, 23–36.
- 46 Thompson M, Fearn T (1996) What exactly is fitness for purpose in analytical measurement? *Analyst*, 121, 275–278.
- 47 Boon K A and Ramsey M H (2012) Judging the fitness of on-site measurements by their uncertainty, including the contribution from sampling. *Science of the Total Environment* 419, 196–207 <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.001>
- 48 Ramsey M H and Boon K A (2012) Can *in situ* geochemical measurements be more fit-for-purpose than those made *ex situ*? *Applied Geochemistry* 27, 969-976. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.05.022>
- 49 AMC (2018) Analytical Methods Committee Technical Brief No 84. Beam sampling: taking samples at the micro-scale, *Analytical Methods*, 10, 1100-1102
- 50 Rostron, P, Heathcote J A, Ramsey, M H (2015) Evaluation of uncertainties in *in situ* and *ex situ* gamma measurements on land areas with low contamination levels. *Journal of Radiological Protection* 35 (2015) 391-399. DOI: <https://dx.doi.org/10.1088/0952-4746/35/2/391>
- 51 Commission Regulation (EC) No 563/2002 of 2 April 2002 amending Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, *Official Journal of the European Communities*, L 86/5 to L 86/6.
- 52 European Directive 79/700/EEC. OJ L 207, 15.8.1979, p26.
- 53 Robust ANOVA programs available for balanced design (RANOVA) and both balanced and unbalanced designs (RANOVA2) from website of Royal Society of Chemistry. <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/Software/>
- 54 Ramsey M H, Lyn J A, Wood R (2001) Optimised uncertainty at minimum overall cost to achieve fitness-for-purpose in food analysis. *Analyst*, 126, 1777–1783.
- 55 Lyn J A, Palestra I M, Ramsey M H, Damant A P, Wood R (2007) Modifying uncertainty from sampling to achieve fitness for purpose: a case study on nitrate in lettuce. *Accreditation and Quality Assurance: Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement*, 12, 67-74.
- 56 Argyraki A, (1997) Estimation of measurement uncertainty in the sampling of contaminated land. PhD Thesis (Imperial College) awarded by University of London.
- 57 Thompson M, Walsh J N A (1989) *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. Blackie, Glasgow.
- 58 Ramsey M H, Solomon-Wisdom G O, Argyraki A (2013) Evaluation of *in situ* heterogeneity of elements in solids: implications for analytical geochemistry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 37, 4, 379-391. DOI: 10.1111/j.1751-908X.2013.00236.x
- 59 Analytical Methods Committee (2002) Fitting a linear functional relationship to data with error on both variables, Technical Brief No.10, Royal Society of Chemistry, London. <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp>
- 60 Ramsey M H, Taylor P D, Lee J C (2002) Optimized contaminated land investigation at minimum overall cost to achieve fitness-for-purpose. *Journal of Environmental Monitoring*, 4 (5), 809–814.
- 61 ISO 18400-104:2018, Soil Quality – Sampling – Part 104: Strategies, Annex C
- 62 Dahinden R, Desaulles A (1994) *Die Vergleichbarkeit von Schwermetallanalysen in Bodenproben von Dauerbeobachtungsflächen*, Eidgenössische Forschungsanstalt für Agrikulturchemie und Umwelthygiene. Liebefeld, Switzerland, p27.
- 63 ISO 3534-2: 2006 Statistics – Vocabulary and symbols - Part 2: Applied statistics. International Organization for Standardization, Geneva (2006).

- 64 AMC (2005) Analytical Methods Committee Technical Brief No 19. Terminology – the key to understanding analytical science. Part 2: Sampling and sample preparation
<http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/Analytical/AMC/TechnicalBriefs.asp>
- 65 ISO Standard 78-2: Chemistry – Layouts for Standards – Part 2: Methods of Chemical Analysis (Second Edition, 1999).
- 66 IUPAC (2005) Terminology in Soil Sampling (IUPAC Recommendations 2005), prepared for publication by De Zorzi P, Barbizzi S, Belli M, Ciceri G, Fajgelj A, Moore D, Sansone U, and Van der Perk M. *Pure and Applied Chemistry*, 77 (5), 827–841.
- 67 ISO 11074:2015 Soil Quality – Vocabulary. International Organization for Standardization, Geneva (2015).
- 68 ISO 7002:1986 Agricultural food products – Layout for a standard method of sampling from a lot. First edition, International Organization for Standardization, Geneva (1986)
- 69 Cochran, W.G. (1977) Sampling Techniques, Wiley
- 70 Lyn J A, Ramsey M H, Damant A, Wood R (2005), Two stage application of the OU method: a practical assessment, *Analyst*, 130, 1271-1279

Copyright © 2019

ISBN 978-0-948926-35-8

ISSN 2535 - 0552