

# **Fastställning utav mätosäkerhet inom miljölaboratorium**

Granskning av olika metoder för att  
bestämna mätosäkerhet

Kandidatarbete inom kemi och kemiteknik

Christoffer Lilja

Fastställning utav mätosäkerhet inom miljölaboratorium

En granskning och jämförelse utav olika mätosäkerhets bestämmande metoder.

CHRISTOFFER, LILJA

Intuitionen för kemi och kemiteknik

Chalmers Tekniska Högskola

SE-412 96 Göteborg

Sverige

Telefon + 46 (0)31-772 1000

## **Abstract**

To determine the measurement uncertainty in an environmental laboratory, it is known it can be determined using methods described in Nordtest nr 537. By using control charts achieved by earlier test results, using certified reference material or taking part of an interlaborational comparison studies with other external laboratories. The purpose of this report is to determine the measurement uncertainty on the following parameters; silica, phosphate, nitrate, alkalinity, total amount of phosphate and total amount of non-organic nitrogen, based on the three methods mentioned above, and to study the difference of these methods.

The results of this study is that three parameters, out of four gives a significant lower measurement uncertainty and the fourth parameter gives an equal uncertainty when comparing control charts to internal comparisons studies. Using small amounts of measurement and in the comparisons test can result in bigger measurement uncertainty, due to the calculation is based on percentages instead of absolute values.

The conclusion of this report is that the control charts gives a significant lower in total measurement uncertainty compared to internal comparison studies. This can also be due to the less amount of data compared to control charts. Given more time it can thus be compared to control charts when more valid data from comparison studies has been achieved and maybe accomplish more reliable measurement uncertainty for the comparison studies.

## **Förord**

Den här rapporten är mitt avslutande steg för att bli färdigutbildad högskoleingenjör inom kemiteknik på Chalmers Tekniska Högskola. Jag skulle vilja tacka SMHI för gott samarbete och speciellt Mikael Kryssel för att ha handledt mig genom arbetet. Jag skulle också vilja tacka min handledare och examinator på Chalmers, Ann-Sofie Cans, som stöttat mig i rapportskrivandet och vid presentation utav arbetet.

## Innehållsförteckning

1	Definitioner och förkortningar.....	5
2	Inledning.....	6
2.1	Bakgrund.....	6
2.2	Syfte och avgränsningar.....	6
2.3	Metod.....	6
2.4	Bestämning utav mätosäkerhet – en överblick.....	7
2.5	Presentation utav mätosäkerhet.....	8
3	Teori.....	8
3.1	Grundläggande statistik.....	8
3.1.1	Medelvärde.....	8
3.1.2	Standardavvikelse baserat två eller fler prov.....	8
3.2	Upprepbarhetsfaktor – $u(RW)$ .....	9
3.3	Metodfel – $u(\text{bias})$ .....	10
3.3.1	Kontrollkort.....	10
3.3.2	Certifierat Referens Material.....	11
3.3.3	Interna laborationsstudier.....	11
3.4	Totala mätosäkerheten.....	13
4	Resultat.....	14
5	Diskussion och slutsats.....	15
6	Referenser.....	17

## 1 Definitioner och förkortningar

$s$	Uppskattning av populationens standardavvikelse vid ett begränsat antal observationer (n).
$n$	Antal observationer
$\bar{x}$	Medelvärde
$u(x)$	Individuell standardosäkerhet
$u_c$	Kombinerad osäkerhet
$U$	Utvidgad mätosäkerhet
$r$	Upprepbarhet
$s_r$	Standardavvikelse av upprepbarheten
$R$	Reproducerbarhet
$s_R$	Standardavvikelse av reproducerbarheten
$R_w$	Reproducerbarhet inom laboratorium
$s_{R_w}$	Standardavvikelse av reproducerbarheten inom laboratorium.
<b>CRM</b>	Certifierat Referensmaterial
<i>Certifierat Värde</i>	Certifierat referensmaterial som är kvalificerat genom kvalitativa processer
<i>Nominalt värde</i>	Det nominala värdet är bestämt genom interlaborativa jämförelser, där det bästa sanna värdet presenteras.
$u(C_{ref})$	Osäkerhet av det certifierade eller nominala värdet
<i>bias</i>	Skillnaden mellan det uppmätta värdet på laboratoriet och det accepterade referensvärdet (certifierat eller nominellt).
$u(bias)$	Osäkerhetskomponent för bias.
$RMS_{bias}$	$\sqrt{\frac{\sum(Bias)^2}{n}}$

## **2 Inledning**

### **2.1 Bakgrund**

Sveriges metrologiska och hydrologiska institut, SMHI, är en statlig myndighet som står direkt under Miljö- och energidepartementet med huvudsakligt uppdrag att agera expertorgan inom metrologi, hydrologi, oceanologi och klimatologi. SMHI utvecklar och förvaltar information om väder, vatten och klimat som ger samhället funktioner, näringsliv och allmänhet kunskap och kvalificerat beslutsunderlag. SMHI planerar och samarbetar dagligen med organisationer och myndigheter både nationellt och internationellt och representerar därför SMHI inom flera internationella organisationer (1).

Vid SMHIs Havsmiljöavdelningen i Göteborg så övervakar, undersöker och ansvarar man för att bevaka vattendrag och större sjöar i Sverige samt Sveriges kustland från Västergötland upp till norra Bottenviken. Bevakningen utav vattendrag och hav sker via satellitbilder, hydrologiska analyser utav prover samt analysmetoder ombord på ett forskningsfartyg (1).

Tillsammans med Finlands motsvarighet till SMHI, SYKE, så samarbetar SMHI ombord på ett forskningsfartyg och åker en gång i månaden i en vecka och samlar in vattenprover som, beroende på provernas hållbarhet, analyseras direkt på båten eller analyseras senare på land i Göteborg (1).

Analysresultatens mätosäkerhet kan bestämmas genom tre olika metoder; kontrollkort, CRM och interna jämförelsestudier med andra internationella laboratorium.

### **2.2 Syfte och avgränsningar**

Syftet med denna rapport är att fastställa mätosäkerheten för analysresultat av vattenprover. Mätosäkerheten fastställs genom jämförelse av data från sam; kontrollkort, CRM eller interna jämförelsestudier med andra internationella laboratorium. Syftet är att utvärdera vilken utav dessa som kan ge den mest realistiska och sanna mätosäkerheten.

Kontrollprover som täcker hela den analytiska processen kommer att behandlas i denna rapport.

### **2.3 Metod**

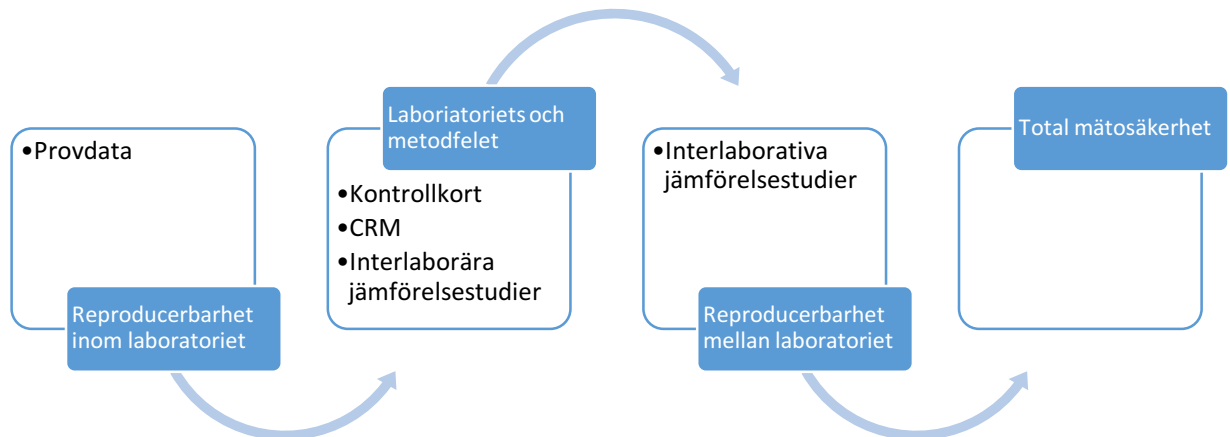
Metoden som används i denna rapport delas in i följande tre delar:

- Insamling utav data
- Beräkning utav mätosäkerhet
- Presentation och validering utav resultat

Vid beräkningarna av mätosäkerheten så kommer en metod som beskrivs i Nordtest rapport nr 537 att användas (2). Beräkningarna genomförs i Microsoft Excel och Measurement Uncertainty Kit, MU-kit, som stöd till rapporten.

## 2.4 Bestämning utav mätosäkerhet – en överblick

En överblick av hur processen för att bestämma den totala mätosäkerheten, presenteras i fiskbens-diagrammet i Figur 1 **Error! Reference source not found.**, se nedan.



Figur 1 beskriver flödesschemat för bestämning utav mätosäkerhet.

Ett sätt att bestämma mätosäkerheten, är genom att bestämma reproduktionsfaktorn inom laboratoriet. Denna bestäms genom att analyser genomförs i laboratoriet och därefter beräknas reproduktionsfaktorn från analyserna. Reproduktionsfaktorn kan sedan användas för att erhålla metodens och laboratoriets bias (2).

Ett annat tillvägagångssätt är att bestämma varje individuell mätosäkerhets kontribution. Det är känt och bevisat att denna metod är kraftfull och mycket precis vid bestämning av olika parametrars och individuella osäkerhetskomponenter. Tidigare studier har dock bevisat att det är mycket svårt att upprätthålla den nödvändiga precisionen vid dessa bestämningar. Genom att experimentellt erhålla kontrollkort med data kan man maximera precisionen för att bestämma detta (2).

Enligt Figur 1 så är första steget att samla in analysdata genom insamling av prover utav valda material. Utifrån detta kan reproduktionsfaktorn bestämmas och sedan ställas mot tidigare analysdata i form utav kontrollkort, CRM eller interna jämförelsestudier. Det resulterar i att metodens och laboratoriets bias kan bestämmas.

Laborieters bias kan sedan ställas mot externa laboratorier och bestämma en reproducerbarhet mellan laboratorier. Detta kombineras sedan med tidigare faktorer så att en kombinerad och därefter en total mätosäkerhet fastställas.



## 2.5 Presentation utav mätosäkerhet

Enligt Nordtest nr 537 så används en metod för att presentera beräkningar som erhållits vid bestämningen utav mätosäkerheten. Denna modell har använts för att vägleda vid bestämningen utav mätosäkerheten och modellen kan ses i Tabell 1.

Tabell 1 visar ett exempel på hur beräkningar och resultat skall presenteras enligt Nordtest rapport nr 537.

Steg	Åtgärd	Analyt
1	Specificerar analyt	Analyt i matrix enligt metod. Kund kräver en mätosäkerhet på högst +- %
2	Kvantifierar och bestämmer $u(R_W)$ A genom kontrollprov B Möjliga steg som inte kontrollprovet täcker	
3	Kvantifiera laboration och metodfel	
4	Omvandla komponenter till standard osäkerhet $u(x)$	
5	Beräkna den kombinerade osäkerheten $u_c$	
6	Beräkna den utvidgade och totala mätosäkerheten	

## 3 Teori

I detta avsnitt kommer all teori som befinner sig i rapporten att behandlas, definieras och beskrivas.

### 3.1 Grundläggande statistik

I detta kapitel kommer grundläggande statistik som inte är relaterad specifikt till Nordtest nr 537, att definieras och beskrivas.

#### 3.1.1 Medelvärde

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}} \quad (1)$$

Ett medelvärde bestäms utav ett antal observationer där medelvärdet är summan av alla observationers värde dividerat med antalet observationer. Där  $x_i$  är varje enskilt värde för observationen och  $n$  är antalet observationer då erhålls ett medelvärde,  $\bar{x}$ . Medelvärdet anger det medelvärde baserat på hela populationen.

#### 3.1.2 Standardavvikelse baserat två eller fler prov

$$s = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (2)$$

Standardavvikelsen är det medelvärde som hela populationen medelvärde avskiljer sig i snitt från det faktiska medelvärdet. Där  $x_i$  är det enskilda värdet och medelvärdet,  $\bar{x}$ . Eftersom detta

beräknas som ett prov av hela populationen är nämnaren ekvivalent med  $n - 1$ . Standardavvikelse,  $s$ , anger det medelvärde som avviker från medelvärdet baserat på en eller flera prov.

### 3.2 Upprepbarhetsfaktor – $u(R_W)$

I detta kapitel kommer reproducerbarheten och reproducerbarhetsfaktorn,  $u(R_W)$  inom ett laboratorium beskrivas och definieras. För att bestämma  $u(R_W)$  kan tre metoder användas:

- Kontrollprov som täcker hela den analytiska processen
- Kontrollprov som täcker olika koncentrationsnivåer
- Ostabila kontrollprover

För analysresultat som har en stor spridning och därmed en stor variation rekommenderas det att dela upp till mindre intervaller utav koncentrationer. Analysera varje individuella och beräkna mätosäkerheten hos de individuella analysserierna. Då får kontrollprovet och analysresultatet en mindre spridning och provresultatet kan antas vara med trovärdigt (2).

Ostabila eller instabila kontrollprover, som har en kort hållbarhetstid och där kvalitén hos provet innebär stora förändringar i koncentration över relativ kort tid, rekommenderas det att använda sig utav dubbelprover. Ett exempel på ett sådant prov och parameter är syrehalten i havsvatten.

Denna rapport kommer endast att behandla kontrollprov som täcker hela den analytiska processen och användas till beräkningar. Vid bestämningen utav reproducerbarhetsfaktorn är det rekommenderat att minst 50 stycken prover inom ett år, tas med i beräkningen för att anta att den slutgiltiga mätosäkerheten är realistisk och för att det skall bli representativt. Den resulterande reproducerbarhetsfaktorn påverkas utav två faktorer som beskrivs i Ekvation (3), se sidan 9 (2).

Den resulterande reproduktionsfaktorn är ett resultat utifrån en standardavvikelse från provresultaten och en uppskattning av förluster hos provtagnings och analysmetoder. Beräkningen utav reproduktionsfaktorn beskrivs i Ekvation (3).

$$u(R_W) = \sqrt{s_{R_W}^2 + S^2} \quad (3)$$

Där  $s_{R_W}$  bestäms enligt Ekvation (4).

$$s_{R_W} = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (4)$$

Där  $\bar{x}$  beräknas enligt Ekvation (1) och  $x$  är varje enskilt provresultat ifrån analysen.

I Ekvation (3) kan faktorn  $S$  ses som en uppskattning utav förluster vid analys och provtagning samt provbehandlingsmetoder. Om och endast om provbehandling och bearbetning involverar steg så som filtrering, centrifugering eller liknande där förluster utav prov kan uppstå. I så fall kan bestämmas enligt tidigare erfarenheter eller uppskattas till  $S = 5\%$ . Detta är för att kompensera eventuella förluster vid provbearbetningen vid analyserna (2).

Den resulterande osäkerheten hos reproducerbarhetsfaktorn,  $u(R_W)$ , kommer sedan att användas vid beräkning utav den kombinerade och den totala mätosäkerheten.

### 3.3 Metodfel – $u(bias)$

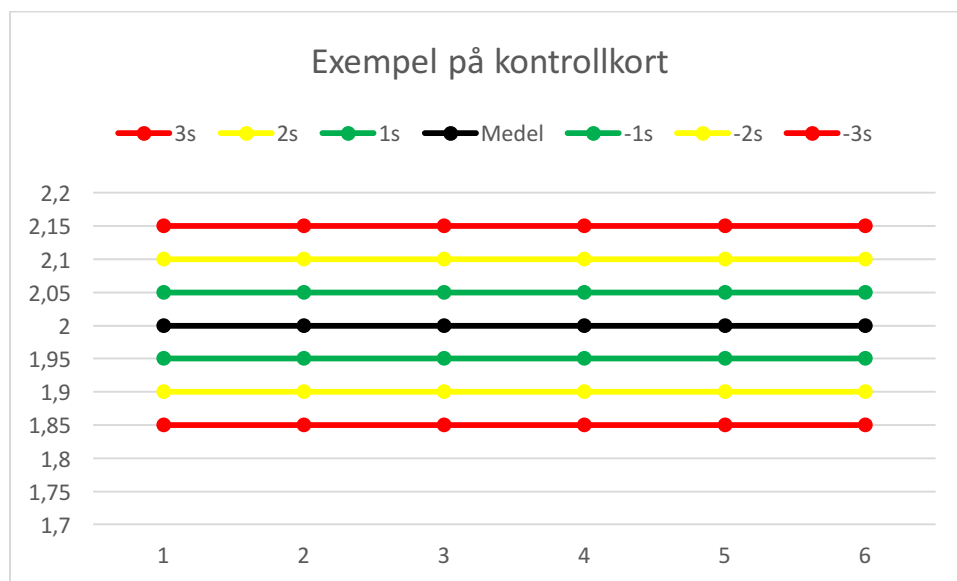
I detta avsnitt så kommer det vanligaste metoderna för att bestämma metodfelet,  $u(Bias)$ , att beskrivas. Vid Havsmiljöenheten på SMHI så använder man huvudsakligen sig utav tre metoder enligt nedan:

- Kontrollkort
- CRM
- Interna laborationsjämförelser

Det resulterande metodfelet för dessa tre tillvägagångssätt kan sedan kombineras för att få en relativt bra uppskattning på mätosäkerheten. Nedan så kommer metoden för att bestämma metodfelet att förklaras och beskrivas.

#### 3.3.1 Kontrollkort

Ett kontrollkort är ett visuellt hjälpmedel i form utav ett diagram som laboranten direkt efter analysen utav kontrollprov eller vanligt prov skriver in prov i form utav punkter i ett diagram. I diagrammet förutom det förväntade resultatet så finns det markerat ett, två och tre standardavvikelser från det förväntade medelvärdet. Enligt förutbestämda tolkningsregler så kan laboranten snabbt få en bra uppskattning för hur trovärdigt det resulterade analysresultatet är enligt tidigare datapunkter. Detta hjälper laboranten att snabbt validera och utvärdera ett provresultat. Ett exempel på hur ett kontrollkort kan ses i Figur 2 (3).



Figur 2 exemplifierar på hur ett kontrollkort ser ut. Grön linje visar en standardavvikelse ifrån medelvärdet eller det förväntade värdet. Gul och röd linje visar två och tre standardavvikelser ifrån medelvärdet eller det förväntade värdet.

Metodfelets osäkerhetskomponent bestäms enligt Ekvation (5) här nedan.

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(Cref)^2} \quad (5)$$

Där  $RMS_{bias}$  bestäms enligt Ekvation (6) nedan.

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum(bias)^2}{n_{CRM}}} \quad (6)$$

### 3.3.2 Certifierat Referens Material

Bestämningen utav mätosäkerhetens metodfel kan också uppskattas och bestämmas genom att basera det på beräkningar från ett eller flera CRM. Dessa CRM skall tillverkaren lämna ett certifierat värde och en garanterad mätosäkerhet hos det CRM som skall användas vid analyserna.

Vid användning och analys utav ett CRM så är det rekommenderat att detta analyseras vid 5 tillfällen vid olika tider för att säkerhetsställa att tillverkarens certifierade värde stämmer överens med det nominala värdet och därmed uppnå ett rimligt mätresultat. Vid användning utav ett CRM eller vid två eller fler CRM så kommer två liknande metoder att användas och dessa kommer att beskrivas här nedan.

Beräkningen utav metodfelet kan beräknas enligt Ekvation (7).

$$u(Bias) = \sqrt{RMS_{Bias}^2 + u(Cref)^2} \quad (7)$$

#### 3.3.2.1 Beräkning baserat på ett CRM

För att beräkna metodfelet baserat på ett certifierat referensmaterial så måste standardavvikelsen ingå vid beräkningen utav metodfelet. Standardavvikelsen bestäms enligt Ekvation (2) som i Ekvation (8).

$$s_{bias} = \sqrt{\frac{(x_{CRM1} - \bar{x}_{CRM})^2 + (x_{CRM2} - \bar{x}_{CRM})^2 + \dots + (x_{CRMn} - \bar{x}_{CRM})^2}{n - 1}} \quad (8)$$

Där  $x_{CRMn}$  är varje enskild,  $n$ , observations mätvärde och  $\bar{x}_{CRM}$  är ett medelvärde på alla observerade mätningar utav det certifierade referens materialet.

#### 3.3.2.2 Beräkning baserat på två eller fler CRM

Vid bestämning utav metodfelet med två eller fler CRM behövs inte standardavvikelsen användas i beräkningarna. Metodfelet kan därmed beräknas enligt Ekvation (7) och där  $RMS_{Bias}$  kan beräknas enligt Ekvation (9) här nedan.

$$RMS_{Bias} = \sqrt{\frac{\sum(bias)_i^2}{n_{CRM}}} \quad (9)$$

Sedan denna så kan metodfelets osäkerhet beräknas enligt Ekvation (7).

### 3.3.3 Interna laborationsstudier

I vissa fall så kan ett laboratorium delta i jämförelsestudier för att undersöka och jämföra laboratoriets prestanda och noggrannhet med och mot andra laboratorier i nationella studier. I detta avsnitt så kommer Quasimemes metod för att undersöka och utvärdera internationella laboratoriers noggrannhet och prestanda att beskrivas.

#### 3.3.3.1 Om Quasimeme

Quasimeme står för "Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe" och är en del utav WEPAL (Wagening Evaluation Programming for Analytics Laboratories). Organisationen behandlar och stödjer följande:

- Extern kvalitetssäkring
- Ackreditering
- Bevis på laboratoriekompetens
- Kvaliteten på miljödata

Quasimemes använder sig utav proficiency testing scheme och här efter kommer deras metod att beskrivas.

### 3.3.3.2 Metod

Quasimeme tillverkar analysprover baserat på beräknade mängder kemikalier. Dessa skickas ut till laboratorierna som sedan analyserar proverna och meddelar Quasimeme om analysresultaten. Quasimeme bestämmer sedan ett nominalt värde på det analysprovet, baserat på de deltagande laboratoriernas analysresultat. För att bestämma sig utav huruvida ett analysresultat kan anses vara ett troligt värde så beräknas ett Z-score (Z-värde) ut. Z-värdet tolkas och behandlas enligt tabellen nedan(4, 5).

Tabell 2 illustrerar hur ett Z-score ska behandlas och tolkas. Ett Z-score som ligger mellan 0 och 3 kan anses ha en viss sanningsgrad och kan därför medverkas i beräkningarna.

<b>Z – score</b>	<b>Kommentar</b>
$0 <  Z - score  \leq 2$	Godkänt
$2 <  Z - score  \leq 3$	Tveksamt
$3 <  Z - score $	Icke-godkänt

För att beräkna Z – score används ekvationen nedan.

$$Z - score = \frac{\text{Mean from Laboratory} - \text{Assigned Value}}{\text{Total Error}} \quad (10)$$

I Ekvation (10) så beräknas *Total Error* enligt ekvationen nedan.

$$\text{Total Error} = \frac{\text{Assigned Value} * \text{Proportional Error} (\%)}{100} + 0,5 * \text{Constant Error} \quad (11)$$

I Ekvation (11) är *Proportional Error*, *P.E* och *Constant Error*, *C.E* enligt tabell nedan.

Tabell 3 visar vilka värden *P.E.* och *C.E.* skall anta vid beräkningen utav *Total Error* (5).

<b>Analyt</b>	<b>Enhet</b>	<b>Koncentration</b>	<b>Fel</b>	
		<b>(<math>\mu\text{mol/l}</math>)</b>	<i>Konst.</i>	<i>Prop.</i>
		<i>Havsvatten</i>		
Silikat	$\mu\text{mol/l}$	0,1 – 2	0,1	6%
Nitrit	$\mu\text{mol/l}$	0,01 – 2	0,01	6%
Fosfat	$\mu\text{mol/l}$	0,05 – 5	0,05	6%
Total-N	$\mu\text{mol/l}$	5 – 25	0,5	6%
Total-P	$\mu\text{mol/l}$	0,1 – 5	0,05	6%

Vanligtvis så bestäms *P.E* till 6 % vid närings och standardlösningar och 12,5% för övriga sorters lösningar och detta bestäms enligt för alla lösningar (6). När man har erhållit ett Z-score så kan man därmed beräkna mätosäkerheten baserat på interna jämförelsestudier (6).

### 3.4 Totala mätosäkerheten

Efter att en reproduktionsfaktor,  $R_W$ , har erhållits ur kapitel 3.2 och osäkerheten hos metodfelet,  $u(bias)$  i kapitel 3.3 så kan en kombinerad osäkerhet beräknas enligt Ekvation (12), se nedan.

$$u_c = \sqrt{u(R_W)^2 + u(bias)^2} \quad (12)$$

När den kombinerade osäkerheten,  $u_c$  har beräknats och erhållits så kan en utvidgad eller total mätosäkerhet bestämmas enligt Ekvation (13), se nedan.

$$U = 2 * u_c \quad (13)$$

Detta innebär att den totala mätosäkerheten är med en konfidensintervall på 95 % sannolikt att mätosäkerheten är inom denna intervall (7).

## 4 Resultat

De slutgiltiga mätosäkerheterna kan ses i Tabell 4, se nedan.

Tabell 4 visar den expanderande och totala mätosäkerheten hos de undersökta parametrarna. Beräkningarna är baserade på kontrollkort, CRM, interna jämförelsestudier med alla Z-score samt godkända och tveksamma Z-score. N/A betyder att den inte kan beräknas på grund utav obefintlig data. Data för dessa beräkningar kan ses i Appendix.

Parameter	U			
	Kontrollkort	CRM	Interna jämförelsestudier	
			$0 <  Z - score $	$0 <  Z - score  \leq 3$
Silikat	4%	N/A	97%	10%
Alkalinitet	11%	3%	N/A	N/A
Fosfat	11%	N/A	36%	41%
Nitrit	3%	N/A	71%	34%
Total-P	4%	N/A	82%	26%
Total-N	16%	N/A	40%	16%

I Tabell 4 så visas de slutgiltiga resultaten från bestämningen utav mätosäkerheten som har baserats på tidigare kontrollkort, certifierat referens material eller med hjälp utav interna jämförelsestudier.

Det som framgår mycket tydligt vid bestämningen är att när U baserats på kontrollkort så ger det ett mycket lägra resultat än vid de interna jämförelsestudierna. Alkaliniteten är ett undantag när de baseras på tidigare kontrollkort ger 11 % och på CRM ger 3 %. Genom att dividera den totala mätosäkerheten, U, från kontrollkortet med U från de interna jämförelsestudierna visar det förhållandet med varandra. Det som är önskvärt är att kvoten skall resultera i ett därmed visar på att det inte är någon skillnad.

Tabell 5 visar en kvot över de erhållna värdena från Tabell 4. Man strävar efter att kvoten skall anta värdet "1".

Parameter	$U_{\text{kontrollkort}} / U_{Z\text{-score}^1}$	$U_{\text{kontrollkort}} / U_{Z\text{-score}^2}$
Silikat	0,04	0,40
Fosfat	0,31	0,27
Nitrit	0,04	0,09
Total-P	0,05	0,15
Total-N	0,40	1,00

Från Tabell 4 kan respektive värden divideras med varandra och därmed få ett index som kan användas för att kontrollera hur mycket mer det stämmer överens med varandra.

<sup>1</sup> Innebär alla  $0 < |Z - score|$ , s.13 från Tabell 4, kolumn 4.

<sup>2</sup> Innebär godkända och även tveksamma Z-score, s. 13, från Tabell 4, kolumn 5

## 5 Diskussion

Syftet med denna rapport är att bestämma mätosäkerheten för ett antal förutbestämda parametrar och sedan undersöka om det uppstår någon skillnad vid bestämningen. Om det uppstår någon skillnad vid bestämningen om den baseras på tidigare kontrollkort, certifierat referens material eller med hjälp utav interna jämförelsestudier med internationella laboratorier.

När resultatet beaktas kan direkt sägas att det uppstår en skillnad vid bestämningen utav mätosäkerheten då den baseras på tidigare kontrollkort, CRM och interna jämförelsestudier utav laborationsdata och detta gäller för alla parametrar. Alkaliniteten är den enda parametern som kan bestämmas med hjälp utav CRM värden. Mätosäkerheten kan bestämmas till att vara lägre jämfört med om den baseras på tidigare kontrollkort. Skillnaden motsvarar 7 % -enheter och betyder att det inte har någon större signifikans och kan däremot användas för att utvärdera tillverkarens giltighet och validera det certifierade referens materialet.

Övriga parametrar som presenteras i resultatdelen utav rapporten är silikat, nitrit, fosfor, total kväve och total fosfor. Vid första anblicken så kan vi tydligt se att när parametrarnas mätosäkerhet baseras på tidigare kontrollkort ger 3 stycken utav 5 parametrars resulterande mätosäkerhet under 10 %, undantagen är det totala kvävet och fosfat. Detta tyder på att analyserna utav de tre andra parametrarna baseras på kontrollkort är relativt konstanta och trovärdiga. Anledningen till att total kvävet och fosfatet överstiger 10 % är att vid bestämningen utav metoden och laborations bias så sker beräkningarna på procentsatser. Det gör att små analysresultat resulterar i stora bias som i sin tur resulterar i en stor osäkerhet i *bias* och tillslut i en större total mätosäkerhet. Något som kan rekommenderas här är att istället använda sig utav större värden om möjligt och som därmed kommer att resultera i något mindre signifikanta *bias* alternativt basera laborations och metod *bias* på absoluta värden och inte en procentsats.

Vid jämförelse utav tidigare kontrollkort och de interna laborationsjämförelserna så antyder det att om baserar man mätosäkerhetsberäkningarna så ger tidigare kontrollkort en signifikant mindre mätosäkerhet vid  $0 < |Z - score| \leq 3$ . Liksom med bestämningen utav analysresultaten som baserats på kontrollkort, så uppstår det en stor procentuell skillnad vid små analysresultat vid både laboratoriets och det assignerade värdet från Quasimeme. Här kan också ses en signifikans utav  $Z - score$  och dess betydelse för att validera och utesluta analysresultat. Då det i många utav fallen mer än halverade den totala mätosäkerheten. Ett undantag är fosfat som gav en högre mätosäkerhet. Anledningen till att varför man kan utesluta resultat med hjälp utav  $Z - score$  är att det är ett sätt att validera och snabbt analysera ett resultat utav studien och det egna laboratoriets analysresultat.

Antal valida datapunkter som används vid beräkningarna har också en signifikant betydelse för bestämningen utav mätosäkerheten. Kontrollkort ger några hundra provdata över några år medan de interna laborationsstudierna genomförs ett fåtal prover varje år men är främst på en kostnadsfråga. Det leder till att representativiteten hos de data som återfås från Quasimeme och jämförelsestudierna kan ifrågasättas. Det skulle rekommenderas att fortsätta delta i dessa studier för att få ett mer representativt data och därmed den totala mätosäkerheten antas mer trovärdig.



## 6 Slutsats

Slutsatsen utav den här rapporten är att tidigare kontrollkort ger en mindre mätosäkerhet för 5 av 6 stycken parametrar jämfört med de interna jämförelsestudierna från Quasimeme. Detta kan bero på att vid beräkningarna utav osäkerheten så bestäms laboratoriets metodfel enligt en procentsats och vid mycket mindre värden så ger det en signifikant större procentsats än relativa värden skulle anta. Antalet datapunkter hos de interna jämförelsestudierna kan representativt ifrågasättas på grund betydande skillnad jämfört med kontrollkortens antal datapunkter. Genom att fortsätta delta i jämförelsestudier så kan man erhålla mer godkänd och representativ data från studierna.

## 7 Referenser

1. Vad gör SMHI? [Online].; 2016 [cited 2016 Juni 04. Available from: <http://www.smhi.se/omsmhi/om-smhi/vad-gor-smhi-1.8125>.
2. Magnusson B, Näykki T, Hovind H, Krysell M. Nordtest. [Online].; 2012-11 [cited 2016 Maj 23. Available from: [www.nordtest.info](http://www.nordtest.info).
3. Jensen W, Jones-Farmer A, Champ C, Woodall W. Effects of Parameter Estimation on Control CHart Properties: A literature Review. Journal of Quality Technology. 2006;; p. 349-362.
4. Ellison SLR, Williams A. Eurachem. [Online].; 2016. Available from: <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/quam>.
5. Confino W, Wells D. Design and Evaluation of the QUASIMEME inter-Laboratory Performance Studies: A test Case for Robust Statistics. Marine Pollution Bulletin. 1994;; p. 149-158.
6. Quasimeme. [Online].; 2016 [cited 2016 Maj 30. Available from: <http://www.quasimeme.org/brochure-flyer>.
7. Persson CG. Lantmäteriet. [Online].; 2011 [cited 2016 Maj 24. Available from: [www.lantmateriet.se](http://www.lantmateriet.se).
8. Bell S. A beginner's GUide to Uncertainty of Measurement Teddington; 1999.