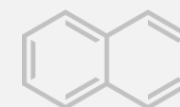


Måleusikkerhet, nøyaktighet og presisjon

Elin-Melina Visur
Produktsjef

14.Februar 2020



- Måleusikkerhet
- Faktorer som påvirker måleusikkerheten
- Nøyaktighet
- Presisjon



Måleusikkerhet

- Hva er måleusikkerhet?
 - Tallet etter $\pm$
 - Måleusikkerhet er en parameter som er forbundet med måleresultatet og som karakteriserer spredningen av verdiene
- Hvem har bruk for måleusikkerhet?
 - Laboratoriet har bruk for måleusikkerheten sammen med resultatet for å kunne ta en riktig beslutning. Usikkerheten til resultatet er viktig ved vurdering av grenseverdier
 - Få kunnskap om egen analysekvalitet og dermed få mulighet til å forbedre kvalitetsnivået
- Hvorfor skal laboratoriet angi og ha kontroll på måleusikkerhet?
 - For å kunne vite at resultatet er korrekt
 - En beregning av måleusikkerheten er nødvendig ifølge ISO 17025

Måleusikkerhet

- 17 ulike laboratorier deltar på Vannringen 2020
- Hva er måleusikkerhet for dere og er vi perfekte?
- Dagens analyseinstrumenter blir mer og mer sensitive
 - Hva betyr dette?
- Ca 95 % av bidragene til måleusikkerheten kommer fra prøveopparbeidelsen
- En metode starter alltid når man henter prøven og varer helt frem til prøven settes i instrumentet



Faktorer som påvirker måleusikkerheten

- Innveiingsvariasjoner av prøven
- Pipetteringsvariasjoner
- Variasjoner av tap (transporttap) og kontaminering av prøvene
- Inhomogenitet i prøvene
- Kvalitet på gass
- Variasjoner i oppslutningseffektiviteten
- Variasjoner i adsorpsjonseffekter på utstyret
- Variasjoner i kalibreringen og standardene
- Dagsvariasjoner i instrumentet
- Over og under kompensering av interferenser

Innveiingsvariasjoner av prøven

- Hvor nøyaktig er vekten?
- Hvor nøyaktig skal innveiingen være?



Hvor nøyaktig er vekten?

- Håndterer vekten mengden som skal måles ut?
 - Ulike vekter har ulik kapasitet
 - Velg en vekt som håndterer hele prøvemengden for å unngå flere steg og derved mulige feilkilder
- Når ble vekten sist kalibrert?
- Utføres det egne valideringstester av vekten for å oppdage avvik?



Hvor nøyaktig skal innveilingen være?

- ng, µg, mg eller g?
- Generell regel- jo mindre innveid mengde jo mer presis må man være
- I en SOP kan det f.eks stå at 10 g prøve skal benyttes
- 10 gram er ikke bare 10 gram
- Er dette f.eks 9,96 g eller 10,04 g?
- Er $\pm 0,05$ g tilstrekkelig og hvordan vil dette påvirke den totale måleusikkerheten?



Pipetteringsvariasjoner

- Pipetteringsvariasjoner kan føre til feil fortynning av prøver, kalibreringer og standarder
- Er pipetten egnet for formålet?
- Har pipettene volumlås for å være sikker på at korrekt volum pipetteres ut?
- Er spissene kontamineringsfrie?
 - Noen produsenter garanterer at pipettespissene er kontamineringsfrie, fullstendig sporbare og produsert i renrom
- Når ble pipettene kalibrert sist?
 - Blir dette utført på årlig basis?
- Hjelpemidler for å holde oversikt
 - F.eks Gilson har en PipetteScope™ app tilgjengelig på Google Play. På denne måten vil du få varsler når de ulike pipettene har behov for kalibrering, informasjon om de utførte pipetteringene, få tilgang til kalibreringene osv



Pipetteringsvariasjoner

- Spesialpipetter for viskøse (oljete), flyktige og korrosive væsker
- Unngår at deler av volumet ved f.eks flyktige eller oljete prøver forsvinner under overføringen
 - Mer og mer kritisk jo mindre volum som pipetteres
- Ved å benytte spesialpipetter sikrer brukeren reproducerbare og nøyaktige pipetteringer



Pipetteringsvariasjoner

- Automatisk pipettering er ikke lengre kun for «high end» forskningslaboratorier
- Automatisk pipettering vil minske brukerfeil
- Automatisk pipettering vil gi mer nøyaktige pipetteringer
- Automatisk pipettering vil også hindre ulike kontamineringsrisikoer
 - Støv på pipetten eller spissen
 - Korrekt pipettespiss benyttes hver gang
 - Unngår at brukeren bruker pipettespissen flere ganger
 - Unngår at brukeren legger pipetten/pipettespissen på labbenken mellom pipetteringene



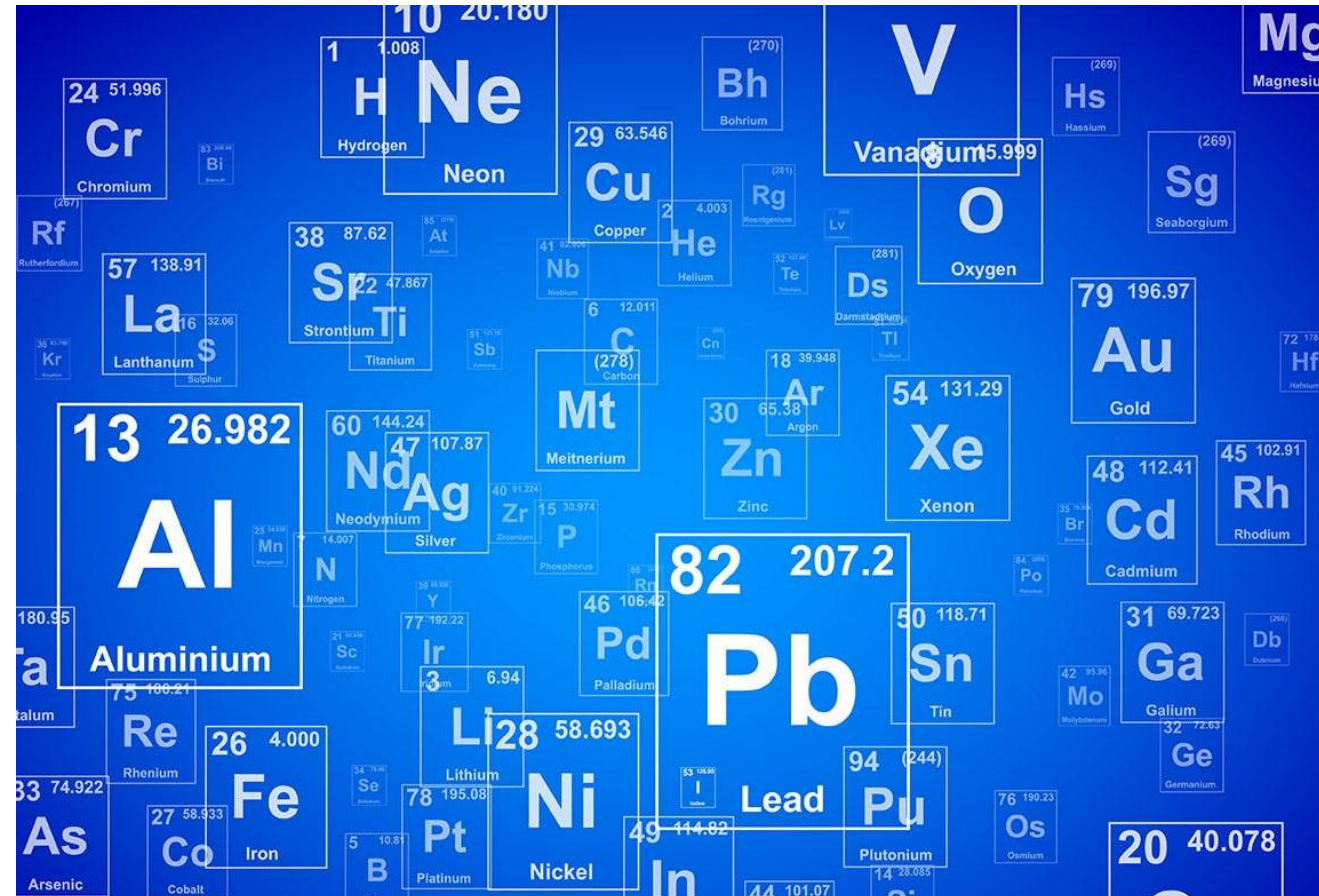
Variasjoner av tap og kontaminering av prøvene

- Må benytte flere prøver for å kunne beregne hvor mye denne variasjonen påvirker måleusikkerheten
- Er prøven f.eks statisk, fluffy, oljete?
 - Disse egenskapene ved prøven vil påvirke transporttapet
- Når prøven overføres f.eks til en større beholder vil det alltid være noe tap av prøven. Kan dette steget unngås?
- Nye beholdere. Gir dette mer eller mindre tap?
- Tap av væske ved overføringer?



Variasjoner av tap og kontaminering av prøvene

- Hvilke kontamineringsfaktorer finnes på laben?
- Ved GC/HPLC-analyser er det mindre risiko for at laben eller de ansatte skal kontaminere prøvene da f.eks plantevernsmidler ikke finnes naturlig på en lab
- For grunnstoffanalyser er kontamineringsfaktorene mange flere
- Det finnes grunnstoffer overalt!



Variasjoner av tap og kontaminering av prøvene

- Grunnstoffsanalyser
 - Kvalitet på vannet
 - Type 3, 2, 1, 1+?
 - Tilfredstiller vannanlegget analyseteknikken?
 - Blir vannkvaliteten sjekket med jevne mellomrom?
 - Når ble filtrene byttet sist?
 - Når ble uttaket på vannanlegget syrevasket sist?
 - Kvalitet på kjemikaler, beholdere og hansker
 - Er syren ren nok for formålet?
 - Pipetteres syren direkte fra flasken hver gang?
 - Helles gjenværende syre tilbake på flasken igjen?
 - Benyttes glass- eller plastbeholdere?
 - Legges korken rett på labbenken?
 - Er hanskene rene nok?
 - Er korkene fri for ulike metaller?



Variasjoner av tap og kontaminering av prøvene

- Selve laboratoriet
 - Gamle labbenker og labplast/papir
 - Avtrekk
 - Støv
 - Renhold
 - Støv
 - Rester fra ulike kjemikaler
 - Ansatte
 - Sminke
 - Hud/håndkrem
 - Hygiene
 - Hårprodukter
 - Røyking
 - Amalgamfyllinger
 - Tyggegummi/pastiller
 - Støv fra klær



Variasjoner av tap og kontaminering av prøvene

- Støv, hvor mye er for mye??

Abstract

Concentrations of metals and C, H and N have been determined in 32 household dust samples collected from four regions of the UK. For a given metal, total concentrations (available to aqua regia digestion) were highly variable, but geometric mean concentrations (in $\mu\text{g g}^{-1}$: Al = 7950; Cd = 1.2; Cu = 301; Fe = 8740; Mn = 524; Ni = 53.1; Pb = 150; Sn = 23.9; Zn = 622) were, in general, consistent with equivalent values reported in the



In 1g of dust	In 1mg of dust	If that gets in 10ml of sample	That works out as
Al ~ 8000 μg	Al ~ 8 μg	Al ~ 8 $\mu\text{g}/10\text{ml}$	Al ~ 800 $\mu\text{g}/\text{l}$
Fe ~ 9000 μg	Fe ~ 9 μg	Fe ~ 9 $\mu\text{g}/10\text{ml}$	Fe ~ 900 $\mu\text{g}/\text{l}$
Zn ~ 600 μg	Zn ~ 0.6 μg	Zn ~ 0.6 $\mu\text{g}/10\text{ml}$	Zn ~ 60 $\mu\text{g}/\text{l}$

It doesn't take a lot of dust to cause a big contamination!

Variasjoner av tap og kontaminering av prøvene

- På en lab i UK ble det oppdaget en 20 ppt kontaminering av Cd på ICP-MS analysene
- Det viste seg at brukeren røykte og at han ikke hadde vasket hendene før analysene
- Brukte hansker
- Kontamineringen kom sannsynligvis fra både hender og pusten
- Ved f.eks røyking, bruk av tyggegummi eller ved amalgamfyllinger kan det observers kontaminering av prøven fra Cd, Zn og Hg
- Ved lave kvantifiseringsgrenser holder det å puste på prøvene for å kontaminere de



Inhomogenitet i prøvene

- Må benytte flere prøver for å kunne beregne hvor mye denne variasjonen påvirker måleusikkerheten
- Er prøvene alltid homogene?
 - Har en utfelling oppstått?
 - Har prøven skilt seg?



Kvalitet på gass

- Er kvaliteten på gassen tilstrekkelig mht analysemetoden?
- Føres det tilsyn for å sjekke at renheten på nye gassbeholdere er korrekt?



Variasjoner i oppslutningseffektiviteten

- Må benytte flere prøver for å kunne beregne hvor mye denne variasjonen påvirker måleusikkerheten
- Har jeg valgt korrekt oppslutningsmetode?
 - Oppvarming og røring på varmeplate
 - Trykkoker
 - Mikrobølgeovn
 - Ekstraksjon, væskevæske (LLE) eller solid liquid (SLE) ekstraksjon
- Er temperaturen og trykket korrekt og holdes stabilt over fastsatt tidsrom?
- Er tiden nøyaktig angitt hver eneste gang?
- Det kan være små variasjoner i oppslutningseffektiviteten fra en dag til en annen ved enhver oppslutningsmetode

Variasjoner i adsorpsjonseffekter på utstyret

- Må benytte flere prøver for å kunne beregne hvor mye denne variasjonen påvirker måleusikkerheten
- Plastbeholdere og -korker har ulike adsorpsjonseffekter
- Adsorpsjonseffektene vil variere fra prøvematriks til prøvematriks
- De billigste er ofte veldig billige av en grunn selv om det er opplyst at de har god kjemikaliebestandighet



Variasjoner i kalibreringen og standarder

- Variasjoner i kalibreringer og standarder vil bli påvirket av følgende
 - Eventuell kontaminering av en kalibrerings- eller standard-stamløsningen, løsningsmiddel, syrer, utstyr osv.
 - Feil ved pipettering
 - Brukerfeil
 - Er standardene eller stamløsningene utsatt for ytre påvirkninger slik som sollys eller varme?
 - Har de gått ut på dato?
 - Kommer de med egnede spesifikasjoner/sertifikat for valgt analyseteknikk?
 - Følger leverandøren strenge retningslinjer slik som f.eks ISO sertifisering?



Dagsvariasjoner i instrumentet

- Måleusikkerheten til selve analyseinstrumentet
- Et instrument har ca 5 % målerusikkerhet
- Dette betyr at det vil forekomme små dagsvariasjoner på ett hvert analyseinstrument
- Ingen instrumenter er 100 % perfekte
- Denne målerusikkerheten er opplyst i instrumentets spesifikasjoner
- Målerusikkerheten er fastsatt etter omfattende tester over lengre tid
- Disse testene utføres som oftest på fabrikkens laboratorium under kontrollerte og reproduserbare forhold, og under produksjonen



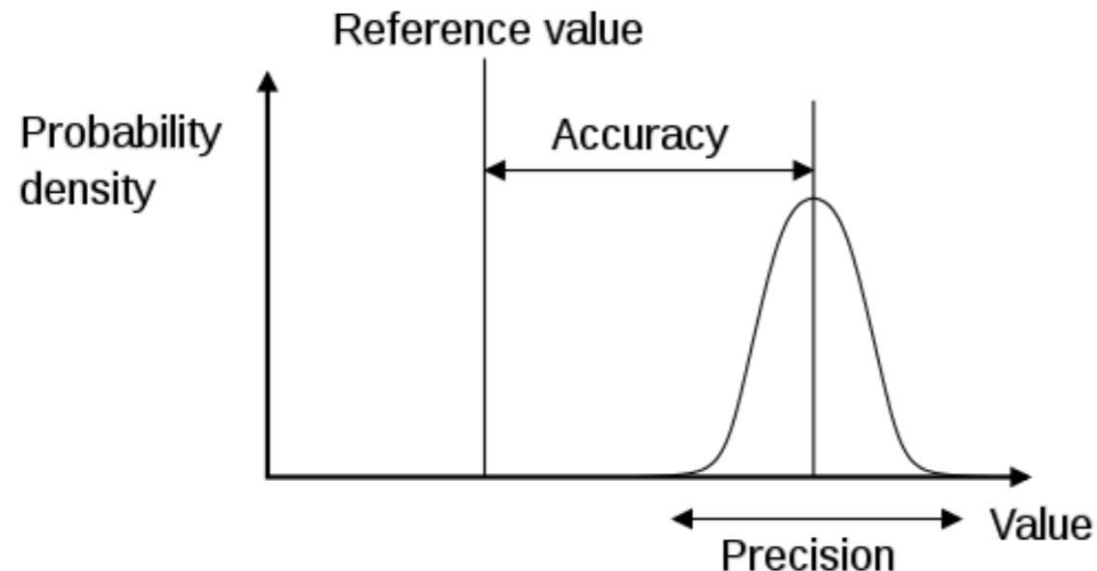
Over og under kompensering av interferenser

- Måleusikkerheten til selve instrumentet
- Dagens moderne instrumenter tenker for oss
- Kan korrigere for ulike interferenser i selve instrumentet og også i programvaren
- Selv med moderne hjelpemidler er det viktig å «holde tungen rett i munnen» slik at resultatene ikke fremstår som bedre eller dårligere enn den sanne verdien
- Den sanne verdien er ikke alltid den verdien som er ønsket/forventet



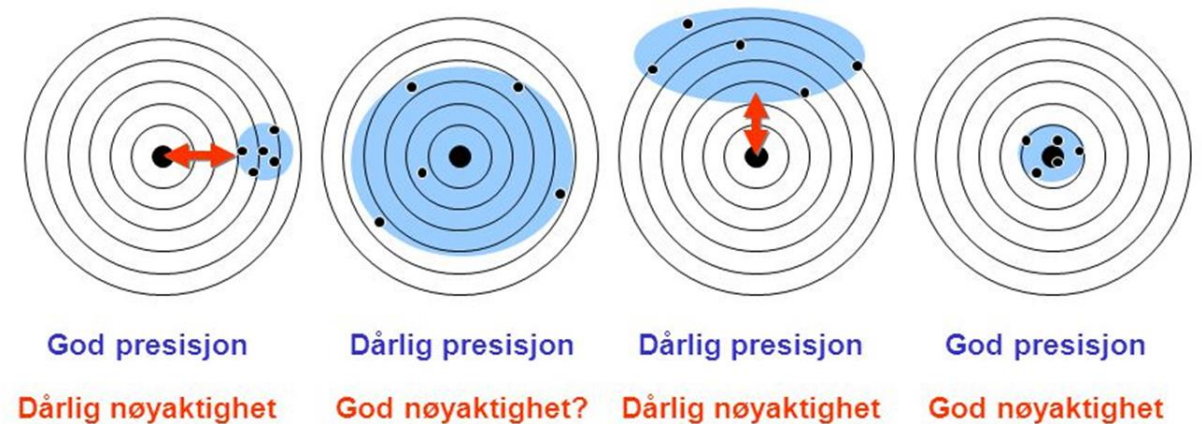
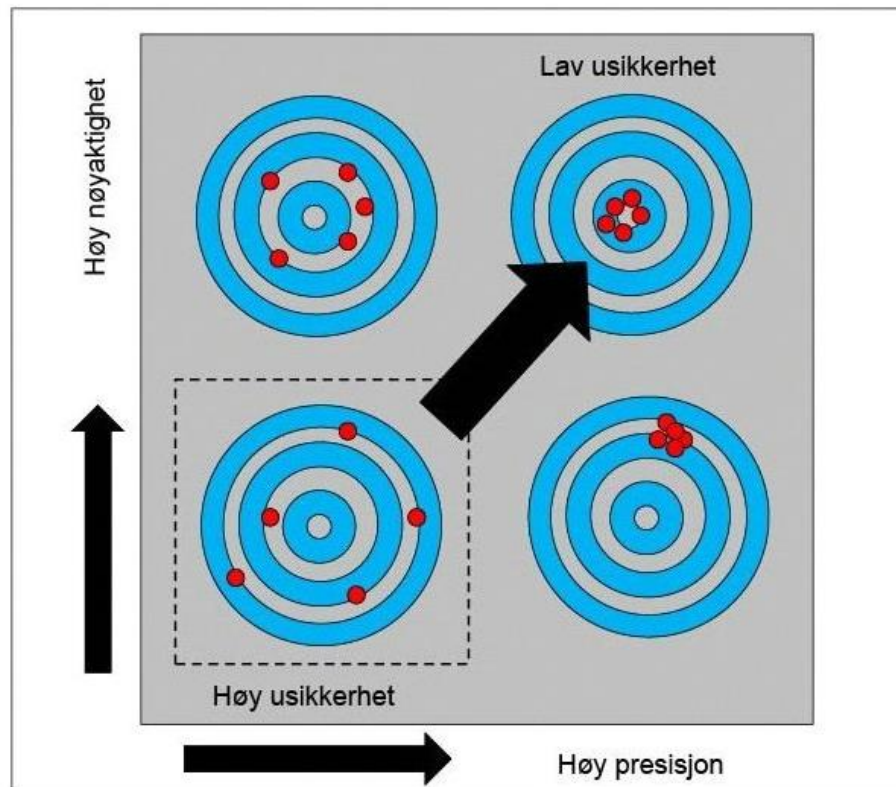
Nøyaktighet og presisjon

- Viktig å skille mellom nøyaktighet og presisjon
- Nøyaktighet er i hvilken grad en måling eller en serie målinger gir uttrykk for den egentlig sanne verdien av det fenomenet man ønsker å vite noe om. Målingen har stor nøyaktighet når man er i stand til å treffe nær den sanne verdien
- Presisjon er overensstemmelse mellom flere måleverdier når målingene utføres med samme metode under gitte betingelser. Presisjonen uttrykkes vanligvis som standardavviket til normalfordelingen



Nøyaktighet og presisjon

- Tradisjonelt er kvalitetssikringen i et analyselaboratorium veldig fokusert på nøyaktighet og ofte mindre fokusert på presisjon
- Tilfeldige feil varierer på en usystematisk måte, og både størrelse og fortegn vil variere. De gir opphav til lav presisjon



Oppsummering

- Ca 95 % av bidragene til målerusikkerheten kommer fra prøveopparbeidelsen
- En metode starter alltid når man henter prøven og varer helt frem til prøven settes i instrumentet
- Alle målinger er påvirket av en viss feil. Måleusikkerheten forteller oss hvilken størrelse målefeilen kan ha. Av den grunn er måleusikkerheten en viktig del av det rapporterte resultat



Håndbok
for
**beregning av
måleusikkerhet**

ved
miljølaboratorier

NIVA rapport 5576-2008
Oversettelse av NORDTEST rapport TR 537, (prosjekt 1589-02)
utført av Norsk institutt for vannforskning

- Spørsmål?

