

НАСОКИ ЗА ПРОЦЕНА НА НЕСИГУРНОСТА НА РЕЗУЛТАТИТЕ (CAC/GL 59-2006)

1. ВОВЕД

Согласно ISO/IEC 17025, се бара од лабораториите да ја одредат и да ја стават на располагање несигурноста поврзана со аналитичките резултати. За таа цел, на лабораториите за тестирање на храна кои работат според Насоките за добра лабораториска практика за анализа на резидуи од пестициди (CAC/GL 40-1993) треба да им се достапни доволно податоци добиени од валидација/верификација на методата, меѓулабораториски студии и интерни активности за контрола на квалитетот, што може да се применат за да се проценат несигурностите, особено за рутинските методи кои се изведуваат во лабораторијата. Овие насоки се подготвени земајќи ги предвид општите препораки на Комитетот на кодексот за методи за анализа и земње мостри (CCMAS).

1.1 КОНЦЕПТ И КОМПОНЕНТИ НА НЕСИГУРНОСТА

Мерната несигурност се однесува на „несигурноста“ поврзана со податоците генерирани во текот на процес на мерење. Во аналитичката хемија, генерално ја дефинира несигурноста поврзана со лабораторискиот процес, но може исто така да ја вклучува и компонента на несигурност поврзана со земањето мостри.

Затоа „проценката“ на несигурноста го опишува опсегот околу пријавениот или експерименталниот резултат во кој може да се очекува да се наоѓа вистинската вредност во дефинирано ниво на веројатност. Ова е различен концепт од грешката во мерењето која може да се дефинира како разликата помеѓу поединечен резултат и вистинската вредност. Пријавувањето на несигурноста има за цел да обезбеди повисоко ниво на доверба во валидноста на пријавениот резултат.

Придонесите кон несигурноста на податоците се многукратни и детално опишани во табелите 1 и 2. Проценувањето на несигурноста идеално бара разбирање и предвидување на придонесот на несигурноста на секоја од активностите вклучени во процесот на мерење.

2. ИДЕНТИФИКАЦИЈА НА ИЗВОРИ НА НЕСИГУРНОСТ

Генерално, несигурноста на мерењата се состои од многу компоненти кои произлегуваат од активностите поврзани со мострата. Несигурноста на аналитичкиот резултат е под влијание на три главни фази на одредувањето:

- Надворешни операции: земање на мостри (S_S), пакување, испорака и складирање на мостри¹;
- Подготовка на тест-порцијата: потпримероци, подготовка на мостри и обработка на мостри (S_{SP});
- Анализа (S_A): екстракција, чистење, евапирација, дериватизација, инструментално одредување².

Комбинираната стандардна (S_{Res}) и релативна (CV_{Res}) несигурност може да се пресмета според законот за ширење на грешки:

$$S_{RES} = \sqrt{S_s^2 + (S_{SP}^2 + S_A^2)} ; S_{RES} = \sqrt{S_s^2 + S_L^2}$$

Ако се анализира целата мостра, средниот резидуум останува ист и равенката може да се напише како:

$$CV_{RES} = \sqrt{CV_s^2 + CV_L^2} \text{ и } CV_L = \sqrt{CV_{SP}^2 + CV_A^2}$$

¹ Пакувањето, испораката, складирањето и лабораториската подготовка на мострите може да имаат значително влијание врз детектираните резидуи, но нивниот придонес кон несигурноста често не може да се квантифицира врз основа на тековните информации. Примери за такви грешки се на пр. избор на место за земање мостри, време на земање мостри, неправилно означување, разградување на аналити или контаминација на мострата.

² Ако резултатот е коригиран за рекуперацијата, ќе биде вклучена несигурноста поврзана со оваа корекција.

Каде што CV_L е релативната несигурност на лабораториската фаза на одредувањето што може да произлезе од потпримерците, подготовката на мострите, преработката на мострите и аналитичките чекори.

Треба да се напомене дека од лабораторијата вообичаено се бара само да ја процени несигурноста поврзана со оние процеси врз кои има контрола, односно, само оние процеси кои се одвиваат во лабораторијата доколку земањето мостри не е одговорност на лабораторискиот персонал.

2.1 ГРЕШКИ ВО АНАЛИТИЧКИТЕ МЕРЕЊА

Во повеќето мерења, можеме да разликуваме помеѓу три типа на грешки: големи, случајни и систематски грешки.

Големите грешки се однесуваат на ненамерните/непредвидливите грешки при генерирањето на аналитичкиот резултат. Грешките од овој тип го поништуваат мерењето. Процедурите за обезбедување на квалитетот во лабораторијата треба да ги минимизираат големите грешки. Не е можно или пожелно статистички да се проценат или вклучат грубите грешки во проценката на несигурноста. Не е потребно дополнително да се дискутира за нив во овој документ.

Случајните грешки се присутни во сите мерења и предизвикуваат повторливите резултати да се најдат на обете страни од средната вредност. Случајната грешка на мерењето не може да се компензира, но зголемувањето на бројот на проверки и обучување на аналитичарот може да ги намали ефектите.

Систематските грешки се случуваат во текот повеќето експерименти, но нивните ефекти се сосема различни. Збирот на сите систематски грешки во еден експеримент се нарекува пристрасност. Бидејќи нивниот збир не изнесува нула за голем број мерења, поединечните систематски грешки не можат директно да се детектираат со повторени анализи. Проблемот со систематските грешки е што тие може да останат недетектирани освен ако не се преземат соодветни мерки на претпазливост. Во пракса, систематските грешки во анализата може да се идентификуваат само ако аналитичката техника се примени на референтен материјал, мострата се анализира од друг аналитичар или по можност во друга лабораторија, или со повторна анализа на мострата со друга аналитичка метода. Сепак, само ако референтниот материјал идентично се совпаѓа во поглед на аналитот, матрицата и концентрацијата, тој ги исполнува идеалните услови за одредување на пристрасноста на методата. Пристрасноста на методата може да се испита и со испитување на рекуперацијата. Меѓутоа, испитувањата на рекуперацијата ги проценуваат само ефектите на анализата (S_A) и не секогаш се однесуваат на природно настанатите мостри, или компонентите на пристрасноста што може да се воведат пред аналитичката фаза. Во анализата на пестицидите, резултатите вообичаено не се коригираат за рекуперацијата, но може да се коригираат ако просечната рекуперација значајно се разликува од 100%. Ако резултатот е коригиран за рекуперација, несигурноста поврзана со рекуперацијата треба да се вклучи во проценката на несигурноста на мерењето.

Некои примери на извори на грешки се прикажани во Табелите 1 и 2. Треба да се напомене дека сите споменати извори не мора да бидат евалуирани при проценката на несигурноста. Некои извори се веќе инкорпорирани во целокупната несигурност, додека други се занемарливи и може да се игнорираат. Сепак, важно е да се препознаат и проценат сите извори пред елиминацијата. Дополнителни информации може да се добијат од објавените документи^{3,4}.

Табела 1: Извори на грешки при подготовка на тест-порцијата

	Извори на систематски грешки	Извори на случајни грешки
Подготовка на мостри	Делот кој треба да се анализира (аналитичка мостра) може да биде погрешно избран.	Аналитичката мостра е во контакт и е контаминирана од другите делови од мострата.
		Плакнењето и чистењето е изведено до разлиен степен, сламките и каменчињата треба да бидат отстранети

³ Водич за квантифицирање на несигурноста во аналитичките мерења на EURACHEM, второ издание 1999 год., <http://www.measurementuncertainty.org>. (EURACHEM Guide to Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements, 2nd ed. 1999)

⁴ Амбрус А. Сигурноста на податоците за резидуи, Акредитација и обезбедување квалитет бр. 9, стр. 288-304. 2004 год. (Ambrus A. Reliability of residue data, Accred. Qual. Assur. 9, pp. 288-304. 2004)

	Извори на систематски грешки	Извори на случајни грешки
Обработка на мостри (S_{Sp})	Разградување на анализот при обработката на мострата, вкрстена контаминација на мострите.	Нехомогеност на анализот во единиците од аналитичката мостра.
		Нехомогеност на анализот во 0} мелената/сецканата аналитичка мостра.
		Варијација на температурата за време на процесот на хомогенизација.
		Текстурата (зрелоста) на растителните материјали што влијае врз ефикасноста на процесот на хомогенизација.

Табела 2: Извори на грешки при анализирање (S_A):

	Извори на систематски грешки	Извори на случајни грешки
Екстракција / Чистење	Нецелосна рекулпација на анализот.	Варијација во составот (на пр. содржина на вода, масти, и шеќер) на мострите земени од производ.
	Интерференција на ко-екстрактирани материјали (оптоварување на адсорбенсот).	Температура и состав на матрица на мостра/растворувач.
Квантитативно одредување	Интерференција на ко-екстрактирани соединенија.	Варијација на номиналната моќност на уредите во рамки на дозволените интервали на толеранција.
	Неточна чистота на аналитичкиот стандард.	Прецизност и линеарност на рамнотежи.
	Пристрасни мерења на тежина/волумен.	Нецелосни и варијабилни реакции на дериватизација.
	Пристрасност на операторот при читање аналогни инструменти, опрема.	Промена на лабораториско-еколошки услови при анализа.
	Одредување на супстанција која не потекнува од мострата (на пр. контаминација од материјалот за пакување).	Различни услови за инјекција, хроматографска детекција (ефект на матрица, инертност на на системот, одговор на детекторот, варијација на сигнал и шум итн.).
	Одредување на супстанција која се разликува од дефиницијата за резидуумот.	Влијанија на операторот (недостаток на внимание).
	Пристрасна калибрација.	Калибрација.

3. ПРОЦЕДУРИ ЗА ПРОЦЕНА НА МЕРНАТА НЕСИГУРНОСТ

Иако има бројни опции достапни на лабораториите за проценка на мерната несигурност, постојат две процедури опишани како пристапот „од долу-нагоре“ и пристапот „од горе-надолу“ кои се користат најчесто.

Методата од долу-нагоре:

Пристапот од долу-нагоре или компонента по компонента вклучува процес заснован на активности при што аналитичарот ги разложува сите аналитички операции на примарни активности. Тие потоа се комбинираат или групираат во заеднички активности и се прави проценка на придонесот на овие

активности во комбинираната вредност на несигурноста на процесот на мерење. Пристапот од долу-нагоре може да биде многу макотрпен и бара детално познавање на целиот аналитички процес. Придобивката за аналитичарот е тоа што овој пристап обезбедува јасно разбирање на аналитичките активности кои значително придонесуваат за мерната несигурност и кои затоа може да се доделат како критични контролни точки за намалување или управување со мерната несигурност во идните примени на методата.

Методата од горе-надолу:

Пристапот од горе-надолу се заснова на валидација на методата и податоци за прецизноста добиени од лабораториски контролни мостри добиени во тек на подолг временски период, резултати од тестирање на профисиентноста, објавени податоци во литературата и/или меѓулабораториски кооперативни опити. Проценките за несигурност засновани на меѓулабораториски студии, исто така, може да ја земат предвид меѓулабораториската варијабилност на податоците и обезбедуваат сигурна проценка на успешноста на метоата и несигурноста поврзана со неговата примена. Меѓутоа, важно е да се признае дека кооперативните опити се дизајнирани да ги евалуираат перформансите на одредена метода и лабораториите кои се вклучени. Тие обично не ја оценуваат непрецизноста поради подготовката или обработка на мострата бидејќи мострите обично се настојува да бидат високо хомогенизирани.

Аналитичките лаборатории за резидуи од пестициди вообичаено одредуваат над 200 резидуи во бројни производи што доведуваат до речиси бесконечен број на комбинации. Затоа, се предлага, за проценката на несигурноста поврзана со процедурите за повеќе резидуи, лабораториите да користат соодветно избран опсег на аналити и матрици на примероци што ги претставува резидуите и производите што треба да се анализираат во однос на физичките и хемиски својства и состав според релевантните делови од Насоките за добра лабораториска практика за анализа на резидуи од пестициди, наместо да се утврди несигурноста за секоја комбинација на метода/аналит/матрица. Изборот на репрезентативен опсег на аналити и матрици за да се обезбеди проценка на несигурноста треба да биде поткрепен со податоци за валидација и студии за избраната комбинација на матрица/аналит.

Накратко, лабораториите треба да користат или свои податоци за прецизност добиени во тек на подолг временски период, или процедура заснована на активност (пресметка на компонента по компонента) за да се утврдат и усовршат податоците за несигурност.

Во одредени ситуации, исто така, може да биде соодветно да се процени придонесот за несигурност поради варијабилноста на мострата. Ова бара познавање на варијабилноста на аналитот во рамки на серијата на мостри и не е лесно достапна за лабораторијата или аналитичарот. Вредностите добиени од статистичката анализа на над 8500 податоци за резидуи (Табела 4) ја даваат моментално најдобрата проценка⁵. Овие проценки може да се вклучат во комбинираната вредност на несигурност.

Слично на тоа, може да биде неопходно да се земе предвид стабилноста на аналитите за време на складирањето и обработката на мострата, доколку е веројатно тие да предизвикуваат варијабилност на аналитот помеѓу аналитичарите и лабораториите.

3.1 ПРОЦЕНКИ НА НЕСИГУРНОСТА НА РЕЗУЛТАТИТЕ КОИ ВКЛУЧУВААТ АНАЛИЗА НА ПОВЕЌЕ КОМПОНЕНТИ

Проценката на несигурноста на резултатите за повеќекомпонентните резидуи што произлегуваат од примената на технички мешавини, вклучувајќи структурни и оптички изомери, метаболити и други производи за разградување, може да бара поинаков пристап, особено кога МРЛ е утврдена за збирот на сите или некои од резидуите на компонентите. Проценката на случајните и систематските грешки на резултатите врз основа на мерењата на повеќе пикови е детално објаснето во една неодамнешна публикација⁶.

4. УПАТНИ ВРЕДНОСТИ ЗА ПРИФАТЛИВИ НЕСИГУРНОСТИ

Воспоставувањето на стандардната девијација на серија тестови спроведени од една лабораторија, како мерка за стандардна несигурност, бара од резултатите голем сет на податоци што не е секогаш достапен. Меѓутоа, за помали количини на податоци, вистинската стандардна девијација може да се пресмета на следниот начин:

⁵ Амбрус А. и Соболева Е. Придонес на земање примероци за варијабилноста на податоците за резидуи, JAOAC. 87, стр. 1368-1379, 2004 год. (Ambrus A and Soboleva E. Contribution of sampling to the variability of residue data, JAOAC. 87, 1368-1379, 2004)

⁶ Соболева Е., Амбрус А., Џарју О., Проценка на несигурноста на аналитичките резултати врз основа на повеќе пикови, Весник за хроматографија А. 1029. 2004 год., стр. 161-166. (Soboleva E., Ambrus A., Jarju O., Estimation of uncertainty of analytical results based on multiple peaks, J.Chromatogr. A. 1029. 2004, 161-166)

Во зависност од бројот на мерењата (n), односот на вистинските (σ) стандардни девијации, пресметаните (S) стандардни девијации и очекуваниот опсег на средната вредност ($\bar{x}$) на 95% веројатност се илустрирани во Табела 3. Факторот за множење, f , ја обезбедува врската помеѓу проценетите и вистинските вредности како функцијата на бројот на мерења.

Табела 3

Вредностите на f за пресметување на очекуваниот опсег на стандардната девијација и средните вредности

N	$S_{\min} = f_1 \sigma$	$S_{\max} = f_2 \sigma$	$\bar{x} = \pm f_3 S$
	f_1	f_2	f_3
5	0,35	1,67	1,24
7	0,45	1,55	0,92
15	0,63	1,37	0,55
31	0,75	1,25	0,37
61	0,82	1,18	0,26
121	0,87	1,13	0,18

На пример: повторливоста на лабораториските операции, CV_L , беше одредена од 5 извлечени тест делови од хомогенизирана мостра која содржи настанати резидуи. Просечниот одреден резидуум беше 0,75 mg/kg со стандардна девијација од 0,2 mg/kg. Вистинскиот резидуум во преработената мостра може да се очекува да биде помеѓу $0,75 \pm 1,24 \cdot 0,2 = 0,75 \pm 0,248$ mg/kg, додека вистинската несигурност на резултатите од мерењето веројатно ќе биде помеѓу 0,0696 ($0,2 \cdot 0,35$) и 0,334 ($0,2 \cdot 1,67$) mg/kg во 95% од случаите.

Водечките вредности за стандардна несигурност, дадени во Табела 4, се базираат врз голем број податоци и може да се користат за да се процени реалноста на проценетата несигурност во една лабораторија со цел да се избегне неразумно висока или ниска вредност.

Табела 4. Типични очекувани несигурности на главните чекори при земање мостри и анализа на резидуи од пестициди

Процедура	Релативна несигурност	Коментари
Земање мостри од производи од растително потекло Ја одразува варијацијата на средните резидуи во композитни мостри земени по случаен избор од една серија. Не ги вклучува грешките во последователните процедури.	Средни и мали производи. (големина на мостра ≥ 10) ^a : 26-30% ^b .	За тестирање на усогласеноста со МРЛ, несигурноста при земањето мостри е дефинирана како 0, бидејќи МРЛ се однесува на просечните резидуи во големи количини мостри.
	Големи производи. (големина на мостра ≥ 5) ^a : 36-40% ^b .	
Земање мостри од производи од животинско потекло	Односот помеѓу бројот на мостри (n) што треба да се земат за детекција на одреден процент на прекршување (β_p) со дадена веројатност (β_t), се опишува со ^a : $1 - \beta_t = (1 - \beta_p)^n$.	Примарните мостри треба да бидат избрани по случаен избор од целата серија.

Забелешки:

- (a) Препорачана метода за земање мостри за одредување на резидуи од пестициди за усогласеност со МПЛ, (CAC/GL 33-1999);
- (b) Амбрус А. Соболева Е. Придонес од земање мостри кон варијабилноста на податоците за резидуи, JAOAC, бр. 87, 1368-1379, 2004 год.; (Ambrus A. Soboleva E. Contribution of sampling to the variability of residue data, JAOAC, 87, 1368-1379, 2004)
- (c) Насоки за добра лабораториска практика за анализа на резидуи од пестициди (CAC/GL 40-1993);

Процедура	Релативна несигурност	Коментари
Обработка на мостри Ја вклучува физичката операција извршена за хомогенизирање на аналитичката моста и потпримероците, но исклучува разградување и испарување на аналитите.	Во голема мера се разликуваат во зависност од матрицата на мострата и опремата. Не може да се даде типична вредност. Аналитичарите треба да се обидат да ја задржат под 8-10%.	Може да биде под влијание на опремата што се користи за сечкање/хомогенизација на мострата и матрицата на мострата, но е независна од аналитот.
Анализа Ги вклучува сите постапки извршени од точката на спајување на тест деловите	Во рамките на лабораториска повторливост: 16-53% за концентрации од 1 µg/kg до 1 mg/kg ^c . Просечна повторливост помеѓу лабораториите во рамките на 0,001-10 mg/kg: 25% ^d .	Типичната CV _A е погодно да се одреди од истраувањата изведени со различни комбинации на пестициди и производи во различни денови и за време на употребата на методата.

- (d) Алдер Л., Корт В., Патеј А., ван дер Ши и Шоеневајс С., Проценка на мерната несигурност во анализата на резидуи од пестициди, J. AOAC International, бр. 84, 1569-1578, 2001 год. (Alder L., Korth W., Patey A., van der Schee and Schoeneweis S., Estimation of Measurement Uncertainty in Pesticide Residue Analysis, J. AOAC International, 84, 1569-1578, 2001)

Покрај проценетите несигурности направени од поединечните лаборатории, регулаторните служби и менаџерите на ризик може да одлучат за стандардна проширена несигурност на мерењата што може да се користи за оценување на усогласеноста со МПЛ (Види дел 5) врз основа на меѓулабораториските вредности за повторливост. На пример, 50% проширена несигурност за CV_L се смета за разумна стандардна вредност.

5. КОРИСТЕЊЕ НА ИНФОРМАЦИИ ЗА НЕСИГУРНОСТ

Доколку е потребно, резултатот треба да се пријави заедно со проширената несигурност, U, како што следува:

$$\text{Резултат} = x \pm U \text{ (единици)}$$

Проширената несигурност, U, може да се пресмета од стандардната комбинирана несигурност (S_{Res}) со фактор на покриеност од 2 како што е препорачано од EURACHEM или со вредноста на Student **t**-тест за потребното ниво на веродостојност (обично 95%) каде што ефективниот степен на слобода е помал од 20. Соодветните пресметки за проширената несигурност се како што следува:

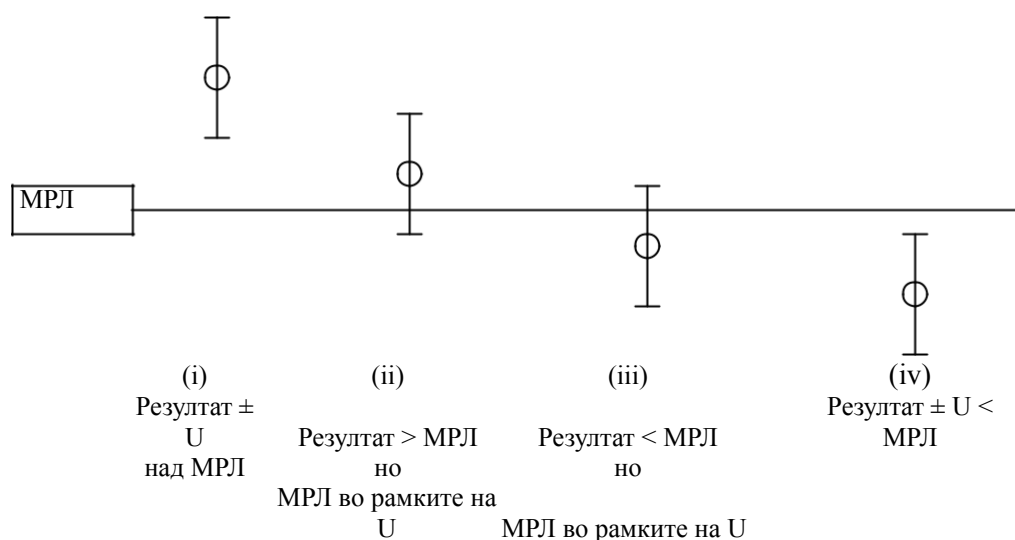
$$U = 2S_{\text{Res}} \text{ или } U = t_{v,0.95}S_{\text{Res}} \quad (3)$$

Нумеричката вредност на пријавените резултати треба да го следи општото правило дека последните цифри може да бидат несигурни. Заокружувањето на резултатите треба да се направи само кога е цитиран конечниот резултат бидејќи заокружувањето во почетните фази на пресметката може да воведо непотребна пристрасност во пресметаните вредности.

За целите на експликацијата, се поаѓа од претпоставката дека најдобрата проценка за содржината на резидуумот се пријавува за една мостра. Интерпретацијата на резултатите зависи од целта на тестирањето. Типичните причини вклучуваат тестирање на усогласеноста со националните МРЛ, потврдување усогласеност со Кодекс МЈР на производ за извоз.

5.1 ТЕСТИРАЊЕ НА УСОГЛАСЕНОСТ СО МРЛ

Слика 1 покажува како резултатите од тестирањето може да се прикажат во однос на измерената вредност на резидуум, соодветниот интервал на несигурност и МРЛ.



Слика 1. Илустрација на односот на измерена вредност на очекуваната несигурност и МРЛ

Ситуација (i)

Аналитичкиот резултат ограничен со крајните точки на мерната несигурност е поголем од МРЛ. Резултатот покажува дека резидуумот во серијата од која се земени мострите е над МРЛ.

Ситуација (ii)

Аналитичкиот резултат е повисок од МРЛ каде што долната крајна точка на мерната несигурност е пониска од МРЛ

Ситуација (iii)

Аналитичкиот резултат е помал од МРЛ каде што горната крајна точка на мерната несигурност е поголема од МРЛ.

Ситуација (iv)

Аналитичкиот резултат ограничен со проширените крајни точки на мерната несигурност е помал од МРЛ.

5.2 СРЕДИНА ЗА НОСЕЊЕ ОДЛУКА

Ситуациите илустрирани во Слика 1 се релевантни за производите од растително потекло. За усогласеноста на резидуите со МРЛ за производи од животинско потекло треба да се донесе одлука според плановите за земање моистри, врз основа на статистиката без дистрибуција и примерите дадени во документот за Препорачани методи за земање моистри при утврдувањето на резидуи од пестициди за усогласеност со МРЛ.

Бидејќи резидуите во секоја мостра што се совпаѓаат со минималната големина на мострата и масата на мострата наведени во Процедурата за земање моистри на Кодекс треба да се усогласат со МРЛ, проширената несигурност треба да се пресмета со помош на SL од равенката 1 како $U = kSL$ каде што $SL = CVL * \text{резидуум}$.

Донесувањето одлуки во Ситуација (i) е јасно. Со цел да се избегне долго објаснување за несигурноста во врска со успешноста на анализата за тестирање на усогласеноста со МРЛ на национално ниво во

локално произведени или увезени производи, лабораторијата може да ги пријави резултатите бидејќи мострата содржи „не помалку од „x – U“ резидуи“: Ова го задоволува барањето МРЛ да е проширена надвор од какво било оправдано сомнение поради мерната несигурност.

Во ситуација (iv) мострата е јасно усогласена со МРЛ.

Во ситуација (ii) и (iii) не може да се заклучи дека МРЛ е надмината или усогласена без оправдано сомнение. Активностите преземени од страна на носителите на одлуки можеби ќе треба дополнително да се разгледаат како што е дискутирано подолу.

Импликациите од ситуациите (ii) и (iii) ќе зависат од националните практики и може да имаат значително влијание врз прифаќањето на трговските пратки. Треба да се внимава при дистрибуција на производи на домашните пазари или при меѓународна трговија со резултатите од тестовите илустрирани во ситуациите (ii) и (iii). На пример, при сертифицирање на производи за извоз, можеби не е препорачливо да се извезуваат пратки со резултати за резидуи како што е опишано во ситуациите (ii) и (iii). За земјите кои увезуваат производи со нивоа на резидуи како што е опишано во ситуацијата (ii) може да биде тешко да се потврди усогласеноста со МРЛ со прифатливо ниво на доверба. Ситуацијата (iii) генерално може да не доведе до преземање мерки од страна на страна на увозникот.

Речник на термини употребени во текстот

Слеп

(мостра, реагенс)

- (i) Материјал (мостра или дел од екстракт од мостра) за кој е познато дека не содржи детектибилни нивоа на бараниот(ите) аналит(и). Исто така познат како слепа матрица.
- (ii) Комплетна анализа спроведена со користење на растворувачи и реагенси само, во отсуство на каква било мостра (мострата може да се замени со вода, за анализата да биде реална). Исто така познат како слеп реагенс или слепа процедура.

Комбинирана стандардна несигурност	За резултат од мерење, y , вкупната несигурност, $u_c(y)$ претставува проценетата стандардна девијација еднаква на позитивниот квадратен корен од вкупната варијанса добиена со комбинирање на компонентите на несигурност користејќи го законот за ширење на несигурноста (закон за ширење грешки).
Контаминација	Ненамерно внесување на аналитот во примерок, екстракт, внатрешен стандарден раствор итн., по кој било пат и во која било фаза за време на земање мостри или анализа.
Дефиниција за резидуи	Дефиницијата за резидуа е онаа комбинација на пестицидот и неговите метаболити, деривати и сродни соединенија за кои се применува МРЛ или што се користи за проценка на изложеноста преку храната.
Систем за одредување	Секој систем што се користи за детектирање и одредување на концентрацијата или масата на аналитот. На пример, ГХ-ФПД, ЛС-МС/МС, ЛС со пост-колонска дериватизација, ЕЛИСА, ТЛЦ со денситометрија или биотестирање.
Ниво	Во овој документ, се однесува на концентрацијата (на пр. mg/kg, µg/ml) или количината (на пр. ng, pg).
Серија	Количеството на прехранбен материјал испорачано во исто време и за кое службеникот за земање мостри знае, или претпоставува дека има униформни карактеристики како што се потекло, производител, сорта, пакувач, тип на пакување, ознаки, испраќач, итн.
Матричен ефект:	Влијанието на една или повеќе недетектирани компоненти од мострата врз мерењето на концентрацијата или масата на аналитот. Одговорот на некои систем за одредување (на пр. ГХ, ЛС-МС, ЕЛИСА) на одредени аналити може да биде засегнат од присуството на ко-екстракти од мострата (матрикс).

Слепа процедура	Види слепо.
Слеп реагенс	Види слепо.
Одговор	Апсолутен или релативен излез на сигнал од детекторот кога е претставен со аналитот.
Маркер или маркирање	Додавање на аналит за целите на одредување на рекуперација или стандардно додавање.
Стандардна несигурност	Изразено како стандардна девијација на компонента на несигурност.
Единица (како дел од мострата)	Едно парче овошје, зеленчук, животно, житарки, зрна, конзерва, итн. На пример, јаблоко, јунека кременадла, зрно жито, конзерва супа од домати.
Надминувачки резидуум	Резидуа што ја надминува МГР или е незаконска од која било друга причина.

Забелешка (а). Дадените дефиниции се засноваат на следните референци⁷⁸⁹¹⁰. Дополнителни дефиниции се дадени во Насоките за добра лабораториска практика за анализа на пестицидните резидуи.

⁷ Водич за квантифицирање на несигурноста во аналитичките мерења на EURACHEM (2000 год.) EURACHEM/CITAC , второ издание <http://www.measurementuncertainty.org> (EURACHEM (2000) EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements 2nd ed. <http://www.measurementuncertainty.org>)

⁸ Препорачан метод за земање мостри при одредување на пестицидни резидуи за усогласеност со МГР.

⁹ Вилетс П., Вуд Р. (1998 год.) Акредитација и обезбедување квалитет бр. 3: стр. 231-236. (Willettts P, Wood R (1998) Accred Qual Assur 3: 231-236)

¹⁰ Меѓународен речник на основни и општи термини во метрологијата, Женева 1993 год. (International Vocabulary of basic and general terms in Metrology, Geneva 1993)

АНЕКС

Воведни белешки

КСАС/GL 59-2006, проценката на мерната несигурност (МН) поврзана со аналитичките податоци е услов за лабораториите акредитирани според ISO/IEC 17025 и очекување за сите лаборатории кои работат според Добрата лабораториска практика (ДЛП) за анализа на резидуите од пестициди. Одлуките во однос на усогласеноста на храната, без разлика дали станува збор за домашни или меѓународни стандарди за хемиски резидуи и контаминенти, треба да ја земат предвид несигурноста поврзана со резултатите од тестовите пријавени од страна на лабораториите за анализа на одредени серии или пратки.

Не е невообичаено лабораториите да пријавуваат многу различни проценки на МН во Тестовите за оспособеност (ТО), и покрај фактот што тие користат многу слични методи за тестирање за анализа. Овој доказ сугерира дека проценката на МН сè уште се чини дека е наука во развој за голем број лаборатории за храна. Овој Анекс има за цел да опише некои од опциите кои лабораториите би можеле да ги искористат за проценување на мерната несигурност, особено употребата на интерни методи за валидација, контрола на квалитетот и долгорочно собирање податоци за прецизноста на методите за пестициди со повеќе резидуи. Исто така, се очекува дека похармонизираниот пристап кон проценката на МН за резултатите за резидуите од пестициди ќе ги минимизира можните спорови во одлуките за усогласеност за нивоата на резидуи во близина на МРЛ.

Постојат два пристапи кои вообичаено се користат за одредување на МН; таканаречениот ВМН (*Водич за изразување на несигурност во мерењето*) или пристапот „од долу-нагоре“ и процедурите „од горе-надолу“ засновани на примена на аналитичка прецизност и пристрасност.

Пристапот на Водичот за изразување на несигурност во мерењето се заснова на ригорозна анализа на сите поединечни компоненти на аналитичкиот процес и проценка на случајни и систематски грешки припишани на овие чекори. Овој процес, иако првично многу макотрпен, бара од аналитичарот да има или да развие детално разбирање за аналитичките фази од процесот и да ги идентификува критичните контролни точки во методата. Освен ако не се разгледаат сите фази во процесот, можно е да се потцени МН. Од друга страна, некои оперативни грешки може да се анулираат па, доколку се игнорираат, може да обезбедат преценување на несигурноста. Општо е прифатено дека пристапот од долу-нагоре е повеќе прилагоден на физичката метрологија отколку за активностите од областа на аналитичката хемија и, особено, на посложените методи за резидуи од повеќе пестициди.

Поддржувачите на пристапот од горе-надолу забележуваат дека лабораториските податоци собрани од интерната валидација, долгорочната прецизност и аналитичката контрола на квалитетот (КК) веројатно ќе обезбедат посигурни информации за МН. Онаму каде што се достапни, податоците за РТ може да се користат за проценка на МН, или како единствената основа за проценки или почесто во комбинација со интерни податоци. Меѓулабораториските податоци за повторливост од студиите за РТ, исто така, можат да обезбедат корисен „одредник“ за единечни лабораториски проценки.

Сите опции треба да се земат предвид при проценката на МН. Првичната цел треба да биде да се добие најдобрата можна проценка користејќи ги достапните информации. Првичните лабораториски проценки треба да се потврдат со споредба со алтернативни методи, податоци од литературата и споредби од студии за РТ. Понатаму, професионалното донесување решение има важна улога кога се проценува и потврдува мерната несигурност. Проценките треба да се преиспитаат кога ќе станат достапни повеќе податоци за прецизност, на пример, во рамките на серија рутински генерирани податоци за КК во текот на аналитичката програма.

Овој Анекс се фокусира на проценката на МН користејќи го пристапот од горе-надолу, врз основа на податоци добиени од различни извори.

Примена на стандардна вредност за МН за резидуи од пестициди во храната

Земјите-членки на ЕУ имаат усвоена „стандардна“ вредност на МН од $\pm 50\%$ за резидуи од пестициди во пратките храна што влегуваат во ЕУ. Стандардната вредност се базира врз статистички резултати од бројни истражувања за РТ изведени во ЕУ кои вклучуваат компетентни лаборатории за резидуи, кои учествуваат во голем број истражувања за повеќе резидуи во овошје и зеленчук. Средните

релативни стандардни девијации наведени во голем број од овие истражувања се движат помеѓу 20 до 25%, обезбедувајќи МН приближно до 50%.

Во отсуство на други статистички податоци, лабораторијата за тестирање на прехранбени производи за усогласеност со регулативите на ЕУ за МРЛ на пестициди може да усвои стандарден МН од 50% под услов да може да ја утврди својата аналитичка оспособеност преку учество во истражувања во ЕУ или слични студии за РТ и/или може да покаже прифатлива долгорочна прецизност и пристрасност поврзана со резултатите од нивните тестови. Сепак, на подолг рок, лабораторијата треба да биде обврзана да го потврди усвојувањето на стандардниот МН со независно проценување на МН врз основа на интерните податоци за прецизност и валидација.

Податоци за прецизноста добиени од употребата Хорвиц-односот

Во отсуство на податоци од меѓулабораториски студии за одредена метода, стандардната девијација на повторливоста, а со тоа и на МН, може да се одреди од равенката објавена од страна на Хорвиц која ја поставува корелацијата на стандардната девијација на повторливоста со концентрацијата на аналитот. Хорвиц-односот помеѓу коефициентот на варијацијата (КВ) и концентрацијата на аналитот се базира врз резултатите од голем број кооперативни истражувања студии изведени врз храна, објавени во научната литература. Равенката на Хорвиц е исто така корисна алатка за споредување на интерните проценки за МН со очекуваната вредност добиена од објавените меѓулабораториски истражувања.

Податоци за прецизноста добиени од меѓулабораториски истражувања (Заеднички истражувања и истражувања на РТ)

Пријавените резултати за меѓулабораториските студии се предмет на непрецизност и пристрасност. Доколку таквите студии вклучуваат доволен број лаборатории и се дизајнирани да покриваат реални услови за тестирање (опсег на аналити и матрици), добиените стандардни девијации на повторливост ќе ги одразуваат типичните грешки кои веројатно ќе се сретнат во практиката. Затоа, податоците од студијата за РТ може да се користат за да се обезбедат разумни проценки на мерната несигурност.

Заедничките студии за методите се генерално добро дефинирани, со добро документирано упатство за аналитичкиот процес и обично вклучуваат само експертски лаборатории со угледно искуство во анализирање на резидуите. Под овие услови, аналитичката варијанса веројатно ќе биде најдобро остварлива со примена на методата под повторливи услови, особено бидејќи придонесите за грешки заради хомогеноста на мострата веројатно ќе бидат занемарливи. Ако се обезбеди дека лабораторијата може да покаже способност за постигнување на аналитичка успешност поврзана со одредена заедничка студија, стандардната девијација на повторливоста добиена во текот на студијата ќе биде добра основа за проценка на МН. Меѓутоа, една компетентна лабораторија треба да биде способна да ја подобри меѓулабораториската прецизност на методата при нејзино спроведување во услови на повторливост во лабораторијата и оттука да ја намали МН.

Доколку се користат сертифицирани референтни материјали (СРМ) во заедничките студии, извештајот од студијата треба да обезбеди проценка на пристрасноста на методата во однос на „сертифицираната“ вредност и тоа ќе треба да се земе предвид при проценката на МН.

Во студиите за РТ, нормално е лабораториите да користат сопствена метода за анализа. Методата може да биде стандардна метода, модифицирана стандардна метода или метода развиена и валидирана интерно. Понатаму, генерално постои поголема варијабилност во аналитичката компетентност на лабораториите учеснички отколку што е случајот со заедничките студии. Поради овие фактори, стандардната девијација на повторливоста добиена за студиите за РТ веројатно ќе биде поголема од очекуваното од заедничката студија заснована на методите. МН врз основа на такви податоци може да биде поголема од оценките пријавени од повеќето лаборатории учеснички. Како и да е, проценката на МН врз основа на студија за РТ која вклучува лаборатории со широк спектар на експертиза користејќи различни методи може да биде попрактична и корисна за оценување на усогласеноста со прехранбените производи во однос на резидуите од пестициди во меѓународниот промет. Стандардните 50% за МН што ги применуваат земјите-членки на ЕУ се засноваат на податоците за РТ за низа пестициди и хранливи матрици.

Без разлика дали лабораторијата користи податоци за РТ за да ја процени МН, информациите од студиите за РТ се корисни за споредување и потврдување на проценките врз основа на податоци, како што се интерна валидација или експерименти за контрола на квалитетот.

МН изведени од интерна валидација и податоци за контрола на квалитетот

Постои општ консензус меѓу хемиските метролози дека најдобриот извор на податоци за несигурноста на аналитичкиот процес е изведен од лабораториските студии за методи за валидација и/или верификација и податоци за контрола на квалитетот собирани подолг период. Ова се базира врз претпоставката дека лабораторијата има изведено студии за валидација и/или верификација и има доволно искуство за да има сочувано податоци собирани во тек на подолг временски период, во поглед на пристрасноста и повторливоста на соодветни мостри за контрола на квалитетот (КК), СРМ, референтни материјали (РМ) или маркери на матрица.

Ограничената достапност на СРМ за резидуи од пестициди во хранливите материји обично бара од лабораториите да се фокусираат на маркирани примероци или други соодветно карактеризирани примероци за интерна контрола на квалитетот. Употребата на примероци за КК засновани на матрица, како што се примероци со настанати резидуи, преостанати примероци од студијата за РТ или лабораториски примероци без маркирани резидуи, им обезбедува на лабораториите способност да ја следат и контролираат успешноста на методата (и на аналитичарот) при собирање информации иза пристрасност, како и за прецизност. Контролните графикони се одлични алатки за оценување на прецизноста на долг рок и за следење на статистичката контрола на аналитичкиот процес.

При проценка на МН треба да се земе предвид пристрасноста, како и несигурноста на пристрасноста, онаму каде што е значајна. Ова е илустрирано во примерот дискутиран во делот 5.4.

Пристрасноста најдобро може да се одреди од употребата на СРМ. Меѓутоа, со оглед на недостигот на СРМ за пестициди во храната и големиот број на пестициди вообичаено вметнати во скринингот за повеќе резидуи, генерално е неопходно да се потпремене на откривање на маркирањето на материјата на мострите за да се обезбедат информации за пристрасноста на методата.

Успешноста на лабораториите во студиите за РТ може дополнително да обезбеди корисна индикација за пристрасноста на поединечните лаборатории во однос на вредностите за кои постои согласност и, во некои случаи, нивото на маркирање на примероците на РТ. Меѓутоа, пристрасноста треба да се базира врз, или да се потврди со резултатите од голем број студии за РТ пред да се користи како појдовна точка во проценката на МН.

Обработени примери

Следните обработени примери ги опишуваат прифатливите процедури за проценка на МН врз основа на различни комбинации за интерни податоци за валидација, интерни податоци за прецизност и меѓулабораториски податоци. Равенката на Хорвиц и резултатите од студиите за РТ дополнително обезбедуваат корисни одредници за споредба со интерните проценки на МН.

Следните обработени примери користат хипотетички податоци за хлорпирифос како типичен резидуум од пестициди и во голема мера се базираат врз примерите претставени во Техничкиот извештај на Еуролаб бр. 1/2007 и Извештајот на Нордтест TR537.

5.1 Проценка на МН користејќи ја равенката на Хорвиц

Равенката на Хорвиц ја изразува стандардната девијација на повторливоста како функција на концентрацијата на аналитот.

$$u' = 2^{1-0.5 \log c}$$

каде што

u' = релативна стандардна девијација на повторливост

c = концентрација на аналитот (во g/g)

Релативната проширена МН, U' (на ниво на доверба од 95%) потоа може да се процени со:

$$U' = 2u'$$

Бидејќи равенката на Хорвиц е функција на концентрацијата на анализот, таа ќе обезбеди опсег на вредности на МН во зависност од концентрацијата на пестициди, како што е забележано во следната табела:

Концентрација (mg/kg)	u' (%)	U' (%)
1,0	16	32
0,1	22,6	45
0,01	32	64

Пример 1:

Една лабораторија мери 0,40 mg/kg хлорпирифос во примерок од домати.

Равенката на Хорвиц предвидува релативна стандардна девијација на повторливост од 18,4% при концентрација од 0,40 mg/kg.

$$u' = 18,4\%$$

$$U' = 2u' = 37\%$$

Затоа, лабораторијата би го пријавила резултатот како $0,40 \pm 0,15$ mg/kg.

Во лабораторискиот извештај треба да се наведе дека пријавената несигурност е проширена несигурност со фактор на покриеност од 2 за да се даде ниво на доверба од приближно 95%. Освен ако не е поинаку наведено, ова генерално се претпоставува за пријавени резултати со проширени несигурности.

Во отсуство на додатни податоци, равенката на Хорвиц треба да се користи со одредена претпазливост и само како индикатор за веројатната несигурност поврзана со резултатите од тестот. Напредокот во аналитичките методологии, особено инструменталните техники, обезбедува способност да се постигнат многу ниски граници на квантификација со многу помала несигурност отколку што е предвидено со равенката на Хорвиц. Томпсон и Лоутиан објавиле дека лабораториите имаат тенденција да ја надминат функцијата на Хорвиц при ниски концентрации. Сепак, треба да се забележи дека концептот на Томпсон ја ограничува максималната вредност за u' за концентрации под 0,1 mg/kg на 22% независно од концентрацијата.

5.2 Проценка на МН со примена на стандардната вредност на ЕУ од 50%

Пред да се примени стандардната МН, лабораториите треба да се погрижат дека се способни рутински да постигнат несигурности кои не се поголеми од стандардната вредност.

Пример 2:

Една лабораторија мери 0,40 mg/kg хлорпирифос во мостра од домати. На измерениот стандард треба да се примени договорена стандардна вредност од $\pm 50\%$.

Според тоа, лабораторијата би го пријавила резултатот како $0,40 \pm 0,20$ mg/kg.

5.3 Проценка на МН врз основа на меѓулабораториски податоци за КК и податоци од студиите за РТ

5.3.1 Користење на доделената (или консензуална) вредност од студиите за РТ

$$U' = 2u'$$

Равенка 1

$$u' = \sqrt{u'(Rw)^2 + u'(\text{bias})^2}$$

Равенка 2

каде
што

U' = проширена релативна несигурност

u' = комбинирана релативна стандардна несигурност
 = релативна стандардна несигурност поради непрецизност во лабораторијата
 $u'(R_w)$ (релативна стандардна девијација на повторливост во лабораторијата)
 = релативна стандардна компонента на несигурност
 $u'(\text{bias})$ поради пристрасност

Пример 3:

Во овој пример, $u'(R_w)$ се добива од податоците за КК во лабораторијата, по можност податоци за КК генерирани во тек на долг временски период, а $u'(\text{пристрасност})$ се проценува од податоците за РТ.

Лабораториски резултат за хлорпирифос во домати = 0,40 mg/kg.

Релативна стандардна девијација од анализата на серија мостри за КК на домати маркиран на 0,5 mg/kg со хлорпирифос (еден маркиран примерок неделно за последните 3 месеци) = 15%.

Лабораторијата учествувала во 6 студии за РТ каде што аналитите вклучувале хлорпирифос во различни материи од зеленчук и овошје. За овие студии, релативните разлики помеѓу резултатот на лабораторијата и назначената вредност биле -15%, 5%, -2%, 7%, -20% и -12%. Просечно 16 лаборатории учествуваа во секоја од студиите за РТ. Просечната релативна стандардна девијација на повторливост (S_R) пријавена за хлорпирифос во шесте студии изнесувала 25%.

$$u'(\text{bias}) = \sqrt{\text{RMS}'_{\text{bias}}^2 + u'(\text{C ref})^2} \quad \text{Равенка 3}$$

$\text{RMS}'_{\text{bias}}$ = квадратен корен од средни квадратни
 каде што вредности на релативна вредност на пристрасност

$u'(\text{C ref})$ = просечна релативна несигурност на доделените вредности за хлорпирифос во шесте студии

$$\begin{aligned}
 \text{RMS}'_{\text{bias}} &= \sqrt{\frac{\sum (\text{bias})^2}{n}} \quad (n = \text{Број на студии за РТ}) & \text{Равенка 4} \\
 &= \sqrt{\frac{(-15)^2 + (5)^2 + (-2)^2 + (7)^2 + (-20)^2 + (-12)^2}{6}} \\
 &= 11.9\%
 \end{aligned}$$

$$u'(\text{C ref}) = \frac{SR}{\sqrt{m}} \quad \text{Равенка 5}$$

каде што

S_R = просечна релативна стандардна девијација за хлорпирифос од шесте студии
 m = просечен број на учесници по студија

$$\begin{aligned}
 &= \frac{25}{\sqrt{16}} \\
 &= 6.3\%
 \end{aligned}$$

Така што, $u'(\text{bias}) = \sqrt{(11.9)^2 + (6.3)^2} = 13.5\%$

Од Равенка 2,

$$u' = \sqrt{(15)^2 + (13.5)^2} = 20\%$$

Од Равенката 1, проширената релативна несигурност (доверба од 95%) = 40%. Лабораторијата треба да го пријави резултатот како $0,40 \pm 0,16 \text{ mg/kg}$.

Забелешки:

1. Вредноста RMS'_{bias} ги опфаќа и пристрасноста и несигурноста на пристрасноста.
2. Пресметаната МН е најдобра проценка единствено заради тоа што податоците за РТ се за различни материји и различни концентрации на хлорпирифос.
3. Ако е можно, МН треба да се пресмета врз основа на податоците генерирани на или во близина на најкритичната концентрација, на пример Кодекс за МРЛ.

5.3.2 Студии за РТ со сертифицирани референтни материјали (СРМ)

Ако соодветен СРМ што содржи хлорпирифос се дистрибуира како примерок во студија за РТ, тогаш нема да има потреба да се пресметува $u' (C_{ref})$ од резултатите за РТ.

Во овој случај, $u' (C_{ref})$ треба да биде несигурноста наведена за сертифицираната концентрација, конвертирана во релативна стандардна девијација.

На пример, ако опсегот на доверба од 95% за сертифицираната вредност за хлорпирифос во СРМ изнесуваше $0,489 \pm 0,031 \text{ mg/kg}$, тогаш:

$$u (C_{ref}) \text{ (стандардна девијација)} = \frac{0.031}{2} = 0,0155 \text{ mg/kg и}$$

$$u' (C_{ref}) \text{ (релативна стандардна девијација)} = \frac{0.0155 \times 100}{0.489} = 3.17\%$$

Во неверојатниот случај дека неколку СРМ кои содржат хлорпирифос биле дистрибуирани во различни серии од студиите за РТ, тогаш ќе се користи средната $u(C_{ref})$ за пресметување на U .

Во двата случаи, RMS'_{bias} би се пресметала со помош на Равенката 4.

Пример 4:

Студија бр.	СРМ	релативна пристрасност	$u' (C_{ref})$
1	А	-12%	2,3%
2	Б	-15%	1,7%
3	В	-3%	2,0%
4	В	5%	2,0%
5	В	-20%	2,0%
6	А	0%	2,3%

$$\text{Средна } u' (C_{ref}) = 2.05\%$$

Од Равенка 3,

$$RMS'_{bias} = 11.6\%$$

Од Равенка 4, $u'(\text{bias}) = 11,8\%$

Забелешка:

4. Релативната несигурност поврзана со СРМ е веројатно помала од онаа поврзана со доделените или консензусните вредности.

Ако релативната стандардна несигурност на лабораторијата поради аналитичка непрецизност $u'(R_W)$ остане иста, т.е. 15%, тогаш од Равенките 1 и 2.

$$u' = 19\%$$

$$U' = 38\%$$

Лабораторијата може да го пријави резултатот како $0,40 \pm 0,15 \text{ mg/kg}$.

5.4 Проценка на МН користејќи податоци за КК во лабораторијата

Пример 5:

- Лабораториски резултат за хлорпирифос во домот = $0,40 \text{ mg/kg}$.
- Наведена чистота на материјал за калибрација на хлорпирифос што се користи за подготовка на растворот за маркирање = $95 \pm 2\%$ (сертификат за анализа).
- Четиринаесет одредувања (%) евидентирани за серија примероци за КК маркирани на $0,5 \text{ mg/kg}$ хлорпирифос во изминатите 3 месеци; 90, 100, 87, 89, 91, 79, 75, 65, 80, 82, 115, 110, 65, 73 обезбедиле средно одредување од 86% и релативна стандардна девијација од 15%.

Претпоставувајќи дека несигурноста наведена за референтниот материјал е проширена несигурност U (опсег на доверба од 95%)

$$u'(C_{\text{ref}}) = \frac{2}{2} = 1\%$$

Забелешка:

5. Ова претпоставува дека несигурностите поврзани со подготовката на растворот за маркирање и маркирањето на домотите се незначителни. Тоа е веројатно, но, доколку не е, $u'(C_{\text{ref}})$ сепак ќе биде само многу мал придонес во севкупната несигурност.

$u'(R_W) = 15\%$ (релативна стандардна девијација на репродуктивност во лабораторијата)

Користејќи ја Равенката 4 и земајќи ја пристрасноста да биде 100 - % одредување,

$$\begin{aligned} \text{RMS}'_{\text{bia}} \\ s &= 20\% \end{aligned}$$

Од Равенката 3, $u'(\text{bias}) = 20\%$

Од Равенката 2, $u' = 25\%$

Од Равенката 1, $U' = 50\%$

Лабораторијата може да го пријави резултатот како $0,40 \pm 0,20 \text{ mg/kg}$.

Забелешка:

6. Оваа несигурност би се однесувала за резултатите кои не се коригирани за одредување. Доколку, на крајот на аналитичката програма, резултатите биле коригирани за просечното одредување постигнато во текот на 3-месечниот период на анализа, тогаш $u'(\text{bias})$ треба само да ја одрази несигурноста поврзана со средното одредување. Тогаш $u'(\text{bias})$ може да се пресмета како релативна стандардна несигурност на применетиот фактор за одредување (релативната несигурност на средното одредување) во комбинација со релативната стандардна несигурност на маркираната концентрација, $u'(C_{\text{ref}})$.

Релативна стандардна несигурност за средно одредување,

$$u' \overline{Rec} = \frac{u'(Rw)}{\sqrt{n}}$$

Равенка 6

каде што

n = бројот на повторувања од кои се пресметува средното одредување

$$u' \overline{Rec} = \frac{15}{\sqrt{14}} = 4\%$$

Равенка 7

$$u'(bias) = \sqrt{u'(\overline{Rec})^2 + u'(C_{ref})^2}$$

па оттаму $u'(bias) = \sqrt{(4)^2 + (1)^2} = 4.1\%$

Потоа, од Равенките 2 и 1, користејќи ја вредноста $u'(R_w)$ од 15% пресметана претходно

$$u' = 15.5\% \text{ и}$$

$$U' = 31\%$$

Ако резултатите се коригирани за одредувањето, резултатот треба да се пријави како

$$0,40 \pm 0,12 \text{ mg/kg}$$

Забелешка:

7. Овој пример покажува дека ако резултатите се коригираат за средно одредување врз основа на девет или повеќе повторени експерименти за одредување спроведени во текот на аналитичката програма, користејќи референтен материјал за кој чистотата е позната со високо ниво на сигурност, разумна проценка на мерната несигурност може да се пресмета исклучиво од стандардната девијација на повторливост во лабораторијата.