



Northwest workshop Uncertainty in sampling 12.-13. April 2007 Kopenhagen

urh, 07.05.2007



Themen (1)

Einführung zu Messtechnik, Messunsicherheit und Unsicherheit der Probenahme

Nordtest guide on sampling uncertainty

Die Entwicklung von Probenahmekonzepten, abhängig von :
Zweck, Messparametern, Qualitätsziele an die Messungen

Die Prinzipien der QS in der Probenahme



Themen (2)

Die Unsicherheit bei der Messung industrieller Emissionen

Die Überwachung der industriellen Eisenerzproduktion

Die Überwachung der Grundwasserqualität

Die repräsentative Entnahme von Abwasserproben

Die Unsicherheit der Probenahme bei Boden-
Altlastenuntersuchungen



Einführung zu Messtechnik, Messunsicherheit und Unsicherheit der Probenahme (Prof. M Ramsey, Univ. Of Sussex, UK)

- Probenahme ist Teil der Messung
- Definition von U: basiert auf ISO 3534-1:3.25, ISO GUM
- Unsicherheit U enthält Beiträge aller Schritte im Messprozess (inkl. Probenahme)
- U enthält zufällige und systematische Fehler (U ≠ Präzision)
- Probenahme wird getrennt von der Messung betrachtet
- Annahme: Probenahme ist erster Schritt im Messprozess



Statistisches Modell zur Empirischen Schätzung der Messunsicherheit

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

x = Gemessener Wert eines Analyten in einer Probe

X_{true} = „Wahrer Wert“ der Konzentration

$\varepsilon_{\text{sampling}} + \varepsilon_{\text{analytical}}$ = Abweichungen durch Probenahme und Analyse



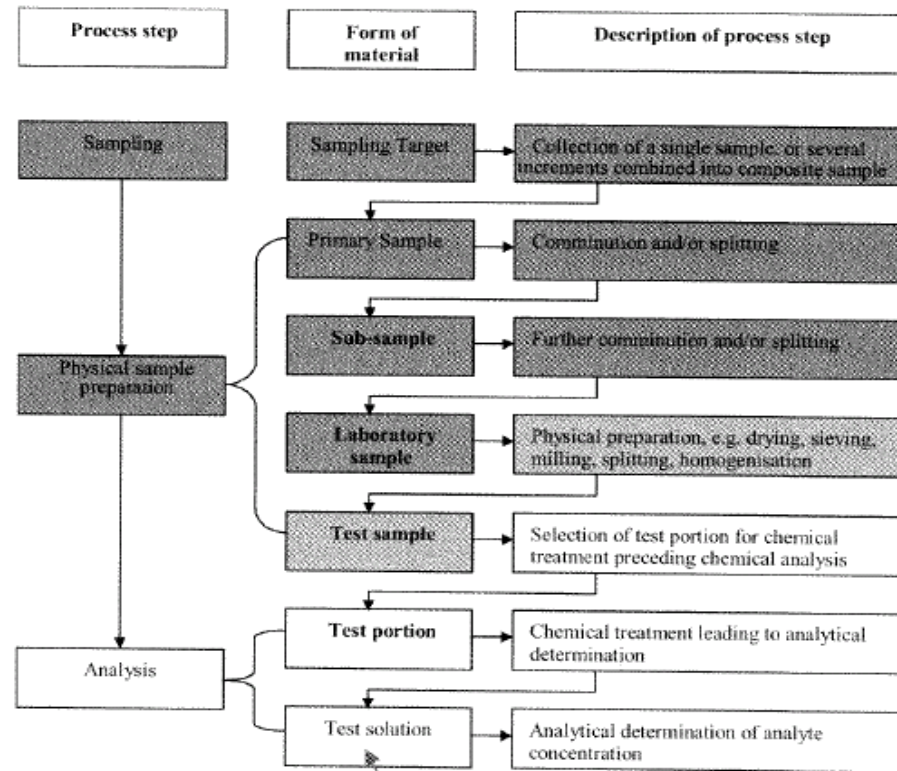
Statistisches Modell zur Empirischen Schätzung der Messunsicherheit

$$\text{Varianz der Messung} = s^2_{\text{meas}} = s^2_{\text{sampling}} + s^2_{\text{analytical}}$$

$$\text{Standardunsicherheit} = u = s_{\text{meas}}$$



Sampling as part of the measurement process



More careful use of the word 'sample'



Four empirical methods for estimating uncertainty *including that from sampling*

Method #	Method description	Samplers (People)	Protocols	Component estimated			
				Sampling Precision	Sampling Bias	Anal. Precision	Anal. Bias
1	Duplicates	single	single	Yes	No	Yes	No ¹
2	Multiple protocols	single	multiple	between protocols		Yes	No ¹
3	CTS	multiple	single	between samplers		Yes	Yes ²
4	SPT	multiple	multiple	between protocols +between samplers		Yes	Yes ²

CTS = Collaborative Trial in Sampling , and SPT = Sampling Proficiency Test.

Simplest Empirical method is 'Duplicate Method' (#1)- *explained with case study*

¹ estimate analytical bias using CRM, ² Analytical bias partially or completely included where multiple labs involved

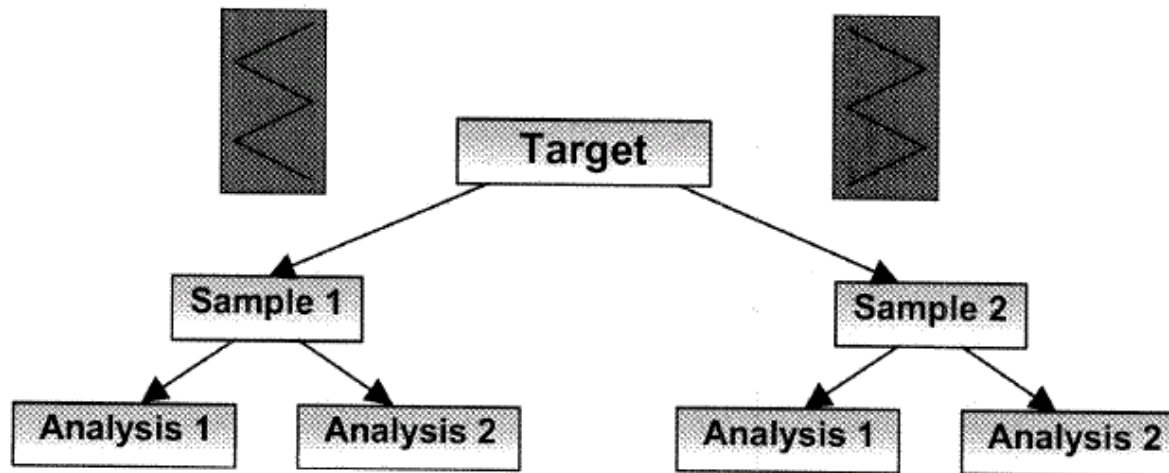


Fallbeispiel: Nitrat in Kopfsalat

- EU – Limite 4500 mg / kg
- 10 Salatköpfe ergeben 1 Sammelprobe pro Badge
- Entnahme von Doppelproben aus Badges



Estimating U with Duplicate Method using Balanced Design



At 10% of Sampling targets in whole survey $n \geq 8$
- aim to represents these targets in general



Nitrate conc. in Duplicate Samples

S1A1	S1A2	S2A1	S2A2	
	mg/kg			
3898	4139	4466	4693	Most analytical duplicates agree well < x0.1 (approx)
3910	3993	4201	4126	Sampling duplicates agree only < x0.2 (approx)
5708	5903	4061	3782	
5028	4754	5450	5416	>4500? Range of conc. between batches x1.6 (approx)
4640	4401	4248	4191	
5182	5023	4662	4839	Is level of Uncertainty OK?
3028	3224	3023	2901	<4500? Reliable decisions whether batch is > 4500 mg/kg?
3966	4283	4131	3788	



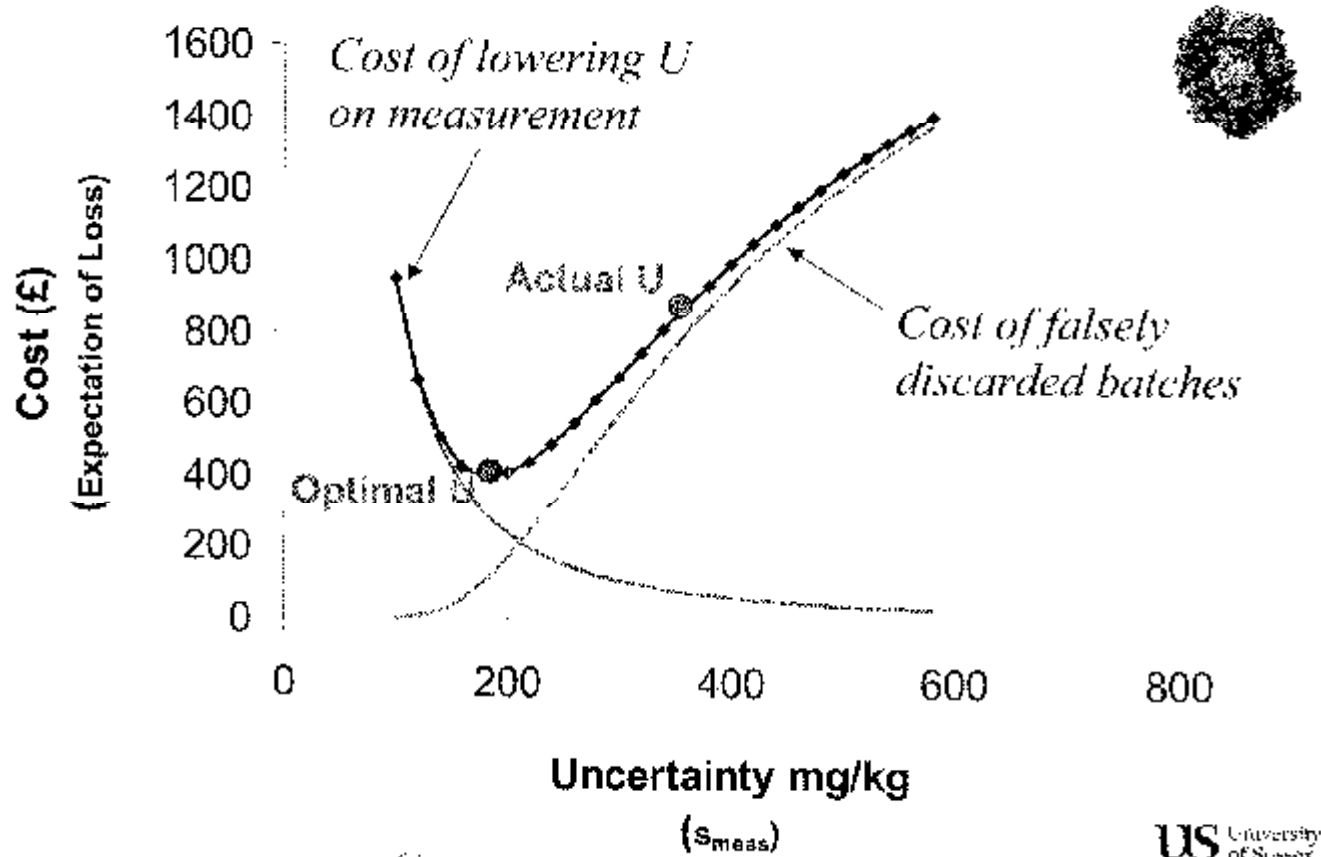
Uncertainty estimate for Lettuce



- Uncertainty = 361 mg/kg = s_{meas}
- = 16% *relative to concentration value (at 95% confidence)*
 - Calculated as $U' = 100 \times \frac{2s_{\text{meas}}}{x}$
 - from measurements on duplicates
 - Using Analysis of Variance (ANOVA) – *or range method*
 - Robust statistics to accommodate outlying values
 - U from analytical bias (from CRM/ or spike)
 - can be added – not detected in this case
- Does not include U from any sampling bias
 - Can be included using values from Sampling Proficiency Test (SPT) – with >8 organisations

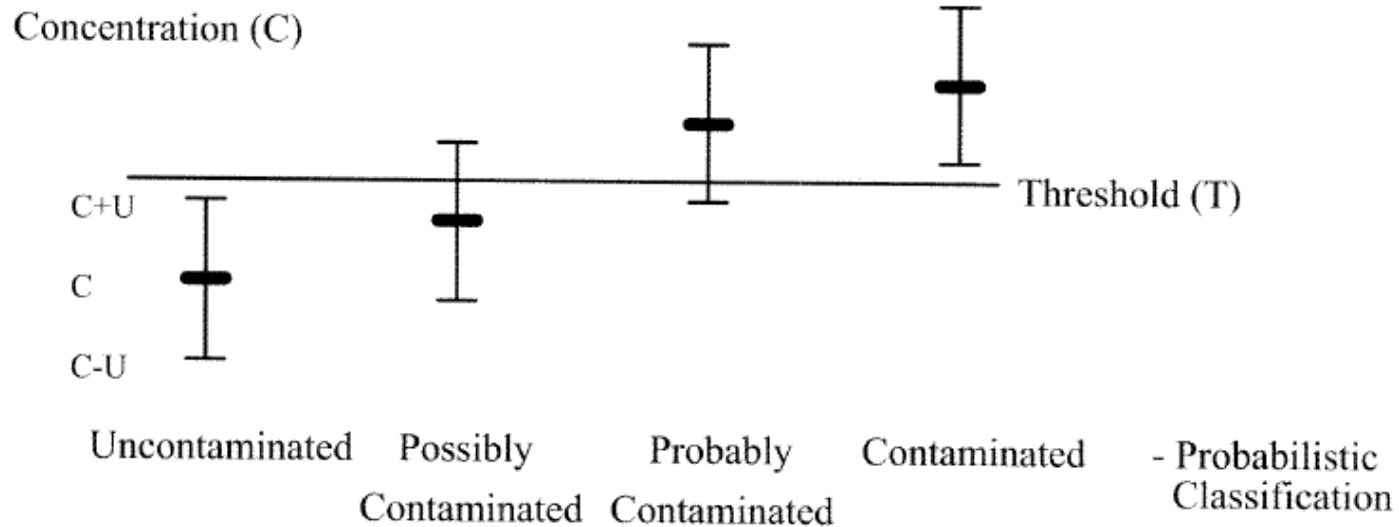


Acceptable level of Uncertainty?





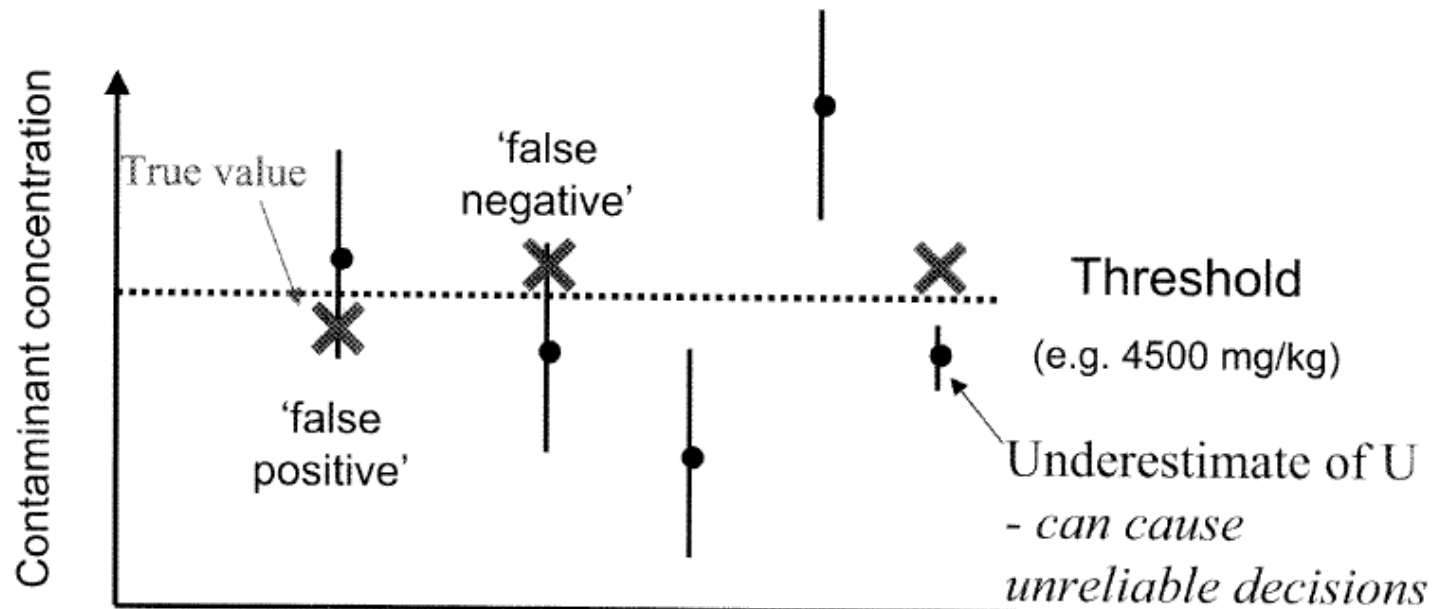
Effect of U on interpretation



How does this effect lettuce data from Case Study ?



Know the U → make more reliable decisions





Effect of U on interpretation

SAMPLE	S1A1	Uncert ainty	x - U	x + U	Probabilistic Classification
A	3898	639.3	3259	4537	Poss Cont
B	3910	641.2	3269	4551	Poss Cont
C	5708	936.1	4772	6644	Cont
D	5028	824.6	4203	5853	Prob Cont
E	4640	761	3879	5401	Prob Cont
F	5182	849.8	4332	6032	Prob Cont
G	3028	496.6	2531	3525	Uncont.
H	3966	650.4	3316	4616	Poss Cont

Nitrate concentrations (mg kg⁻¹) for S1A1 (routine sample) with the associated measurement uncertainty (calculated from U = 16.4%).

e.g. Target F value of the measurand (or true value) between 4332 mg kg⁻¹ and 6032 mg kg⁻¹, = 'Probably Contaminated', compared with threshold 4500 mg kg⁻¹

Probabilistic classification has only one batch definitely uncontaminated (G), whereas deterministic classification has 4 batches uncontaminated (A, B, G & H)

Only one batch (C) is Definitely Contaminated – position taken by some regulators!



Vitamin A in Babynahrung

- 10 Badges
- Entnahme von je 2 Proben pro Badge
- Unterteilung der Proben in je 2 Unterproben
- Analyse mit HPLC
- $s_{\text{sampling}} = \text{sqr} (s^2_{\text{measurement}} - s^2_{\text{analysis}} / \text{sqr}(n))$



Sample 1				Sample 2				Range
X_{i11}	X_{i12}	Range	Mean	X_{i21}	X_{i22}	Range	Mean	Measure
402	325	77	363.5	361	351	10	356	7.5
382	319	63	350.5	349	362	13	355.5	5
332	291	41	311.5	397	348	49	372.5	61
280	278	2	279	358	321	37	339.5	60.5
370	409	39	389.5	378	460	82	419	29.5
344	318	26	331	381	392	11	386.5	55.5
297	333	36	315	341	315	26	328	13
336	320	16	328	292	306	14	299	29
372	353	19	362.5	332	337	5	334.5	28
407	361	46	384	322	382	60	352	32
		36.5				30.7		32.1

Mean range for analysis = 33.6 ug / 100 g

Mean range for measurement = 32.1 ug / 100 g



Vitamin A in Babynahrung

Parameter	Vitamin A ug / 100 g	
Standardabweichung total	28.5	Probenahme + Analyse, n =2
Standardabweichung Analyse	29.5	Analytischer Teil
Standardabweichung Probenahme	19.1	

$$s_{\text{sampling}} = \text{sqr} (s_{\text{measurement}}^2 - s_{\text{analysis}}^2 / \text{sqr}(n))$$



Zusammenfassung

- Probenahme ist von entscheidender Wichtigkeit für die Qualität der Analysen
- Entsprechende Fachkenntnis muss ausgebildet und geschult werden
- Bewährte statistische Berechnungsmodelle vorhanden
- Messunsicherheit setzt sich aus Teil-Messunsicherheiten von Probenahme und Analytik zusammen
- Messunsicherheit ist wichtiger Parameter bei der Beurteilung der Konformität von Resultaten
- **Realistische MU ist ein Wirtschaftlichkeitsfaktor!!**