

# ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΤΗΣ ΚΛΑΣΣΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ “NORDTEST” ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ - ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΙΣ ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΕΛΑΙΩΝ.

Ευαγγελή Μπίλλα, Στέλλα Ιωσηφίδου, Ολγα Ρομπόκου και Γεώργιος Καρύγιαννης

Γενικό Χημείο του Κράτους, Δ΄ Χημική Υπηρεσία Αθηνών, Τμήμα Λιπών και Ελαίων

Τσόχα 16, 11521 ΑΘΗΝΑ

e-mail: [dxiyath-oils@gcsl.gr](mailto:dxiyath-oils@gcsl.gr)

## Περίληψη

Τα εργαστήρια χημικών δοκιμών που ακολουθούν το ISO/IEC 17025 εφαρμόζουν διαδικασίες για τη διασφάλιση της αξιοπιστίας και εγκυρότητας των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται. Στα πλαίσια αυτά εντάσσεται και η εκτίμηση της αβεβαιότητας που έχει ιδιαίτερη σημασία μεταξύ άλλων, στις περιπτώσεις που εξετάζεται η συμμόρφωση της τιμής μιας παραμέτρου με νομοθετικά όρια.

Ο οδηγός της EURACHEM/CITAC στην πρώτη έκδοση το 1995 αποτελεί την εφαρμογή των αρχών του “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement” [GUM], στις χημικές αναλύσεις. Στην τρίτη του έκδοση εκτός από τα δεδομένα του εσωτερικού ελέγχου ποιότητας που είχαν εισαχθεί στην δεύτερη έκδοση δίδονται οδηγίες για την εκτίμηση της αβεβαιότητας κοντά στο μηδέν, τη χρήση των μεθόδων Monte Carlo και την αξιοποίηση των δεδομένων από τη συμμετοχή του εργαστηρίου σε διεργαστηριακές εξετάσεις. Τα δεδομένα από τη συστηματική συμμετοχή του εργαστηρίου σε διεργαστηριακές εξετάσεις δίνουν πληροφορίες για το σφάλμα μεθόδου και εργαστηρίου [μεθοδολογία NORDEST]

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η συγκριτική μελέτη της εκτίμησης της αβεβαιότητας με βάση την τρίτη έκδοση του οδηγού της EURACHEM όπως εφαρμόστηκε στο εργαστήριο ανάλυσης λιπών και ελαίων.

*Λέξεις- κλειδιά:* αβεβαιότητα, μεθοδολογία EURACHEM, μεθοδολογία NORDTEST αναλύσεις ελαίων

## Abstract

Chemical Laboratories that conform with ISO/IEC 17025 apply procedures for the assurance of reliability and validity of the obtained results. In this context, they estimate the uncertainty of their measurements which is of great importance when compliance with legal limits is required.

The first edition of Eurachem /CITAC Guide (1995) is an application of the principles of the “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement” [GUM] in chemical analysis. In the third edition, in addition to the data of the internal quality control which were inserted in the second edition, is provided improved guidance on the expression of

uncertainty near zero, the use of Monte Carlo methods and of proficiency testing data on the estimation of uncertainty. Data from the systematic participation of the laboratory in PT schemes provide information on both method and laboratory bias (NORDTEST approach).

The aim of this paper is to present a comparative study of the estimation of uncertainty based on the third edition of EURACHEM guide as it is applied in our Fats and Oils Laboratory.

**Keywords:** *uncertainty, EURACHEM methodology, NORDTEST methodology, oil analysis*

## 1. Εισαγωγή

Η αβεβαιότητα σύμφωνα με το VIM (International Vocabulary of Metrology, JCGM 200:2012) ορίζεται ως «μη αρνητική παράμετρος που χαρακτηρίζει την διασπορά των τιμών που αποδίδονται στο μετρούμενο και βασίζεται στη χρησιμοποιούμενη πληροφορία»[1]. Ο ορισμός αυτός υποδηλώνει τον στόχο της ιδέας για την εκτίμηση της αβεβαιότητας που δεν είναι άλλος από το να παράγει διαστήματα γύρω από την μετρούμενη τιμή που θα εμπεριέχουν την «αληθινή» τιμή του μετρούμενου. Ο ορισμός αυτός κάνει επίσης σαφές ότι η εκτιμώμενη αβεβαιότητα εξαρτάται από τη διαθέσιμη πληροφορία για τη μέτρηση, την μετρολογική αξία των υλικών αναφοράς και το μοντέλο βάσει του οποίου γίνεται ο συνδυασμός των πηγών της αβεβαιότητας [2].

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας δεν έχει ως άμεσο στόχο την «καλύτερη» ή «μικρότερη» αβεβαιότητα της μετρούμενης τιμής. Η ιδέα της αβεβαιότητας είναι άρρηκτα δεμένη με το μετρούμενο, μιας και αυτό καθορίζει την ποσότητα που θα μετρηθεί. Είναι απαραίτητο να εκτιμηθεί καθώς αποτελεί ένα εγγενές στοιχείο του μετρητικού αποτελέσματος και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αποδειχθεί η επάρκεια της μέτρησης για τη σκοπούμενη χρήση. Ένα λεπτομερές ισοζύγιο της αβεβαιότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας μέτρησης με μείωση του κόστους ή/και του εύρους της αβεβαιότητας.

Τα εργαστήρια χημικών δοκιμών που ακολουθούν το ISO/IEC 17025 [3] οφείλουν να εφαρμόζουν διαδικασίες για τη διασφάλιση της αξιοπιστίας και εγκυρότητας των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται. Στα πλαίσια αυτά εντάσσεται και η εκτίμηση της αβεβαιότητας που έχει ιδιαίτερη σημασία μεταξύ άλλων, στις περιπτώσεις που εξετάζεται η συμμόρφωση της τιμής μιας παραμέτρου με νομοθετικά όρια. Η ίδια ανάγκη προκύπτει και από νομοθετικές απαιτήσεις όπως π.χ. ο ΕΚ 882/2004. Ένα διαπιστευμένο εργαστήριο θα πρέπει να δίνει ποσοτικά αποτελέσματα συνοδευόμενα από την αβεβαιότητα και να καθοδηγεί τους πελάτες σχετικά με τα νομοθετικά όρια.

Ο οδηγός ISO-GUM [4] παρουσιάζει τις βασικές αρχές για την εκτίμηση της αβεβαιότητας και είναι εφαρμόσιμος σε όλες τις ποσοτικές μετρήσεις (χημικές, φυσικές, βιολογικές). Στον οδηγό τονίζεται ότι η προσπάθεια για την εκτίμηση της αβεβαιότητας δεν θα πρέπει να είναι δυσανάλογη – δεν είναι διαδικασία ρουτίνας αλλά ούτε και μαθηματικό πρόβλημα. Η εφαρμογή των αρχών του GUM παρουσιάζεται μεταξύ άλλων στους ακόλουθους οδηγούς: EURACHEM/CITAC [5], NORDTEST [6] και EUROLAB [7].

Στην τρίτη έκδοση του οδηγού της EURACHEM εκτός από τα δεδομένα του εσωτερικού ελέγχου ποιότητας που είχαν εισαχθεί στην δεύτερη έκδοση δίδονται οδηγίες για την εκτίμηση της αβεβαιότητας κοντά στο μηδέν, στη χρήση των μεθόδων Monte Carlo και την αξιοποίηση των δεδομένων από τη συμμετοχή του εργαστηρίου σε διεργαστηριακές εξετάσεις. Τα δεδομένα από τη συστηματική συμμετοχή του εργαστηρίου σε διεργαστηριακές εξετάσεις δίνουν πληροφορίες για το συστηματικό σφάλμα της μεθόδου και του εργαστηρίου [μεθοδολογία NORDEST].

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η συγκριτική μελέτη της εκτίμησης της αβεβαιότητας με βάση την τρίτη έκδοση του οδηγού της EURACHEM όπως εφαρμόστηκε στο εργαστήριο ανάλυσης λιπών και ελαίων.

## 2. Μεθοδολογία

Ανεξάρτητα από την προσέγγιση της εκτίμησης της αβεβαιότητας που θα επιλεγεί τα βήματα που θα ακολουθηθούν είναι:

1. Εκτίμηση του μετρούμενου
2. Καθορισμός της διαδικασίας μέτρησης και της σχέσης υπολογισμού του μετρούμενου.
3. Αναγνώριση των πηγών της αβεβαιότητας. Μπορούν εύκολα να απεικονιστούν σε ένα διάγραμμα αιτίου αποτελέσματος.
4. Ποσοτικοποίηση των συστατικών της αβεβαιότητας.
5. Υπολογισμός της συνδυασμένης αβεβαιότητας.
6. Εκτίμηση της εκτεταμένης αβεβαιότητας.
7. Έλεγχος του ισοζυγίου της αβεβαιότητας.

Θα παρουσιάσουμε στη συνέχεια ένα παράδειγμα εκτίμησης της αβεβαιότητας όπως αυτή εφαρμόστηκε στη μέθοδο προσδιορισμού της οξύτητας σε έλαια.

**Μέθοδος:** Ογκομετρικός προσδιορισμός της οξύτητας σε λιπαρές ύλες [8, 9].

**Μετρούμενο:** Ελεύθερα λιπαρά οξέα σε φυτικές ίνες

**Αρχή της μεθόδου:** Το δείγμα διαλύεται σε μείγμα διαλυτών και τα περιεχόμενα ελεύθερα λιπαρά οξέα ογκομετρώνται χρησιμοποιώντας υδατικό διάλυμα NaOH (0,1N).

**Σχέση υπολογισμού:**

Η οξύτητα  $A$  εκφρασμένη σε κατά βάρος εκατοστιαία αναλογία, ισούται με:

$$A = V \times c \times \frac{M}{1000} \times \frac{100}{m} = \frac{V \times c \times M}{10 \times m}$$

όπου:

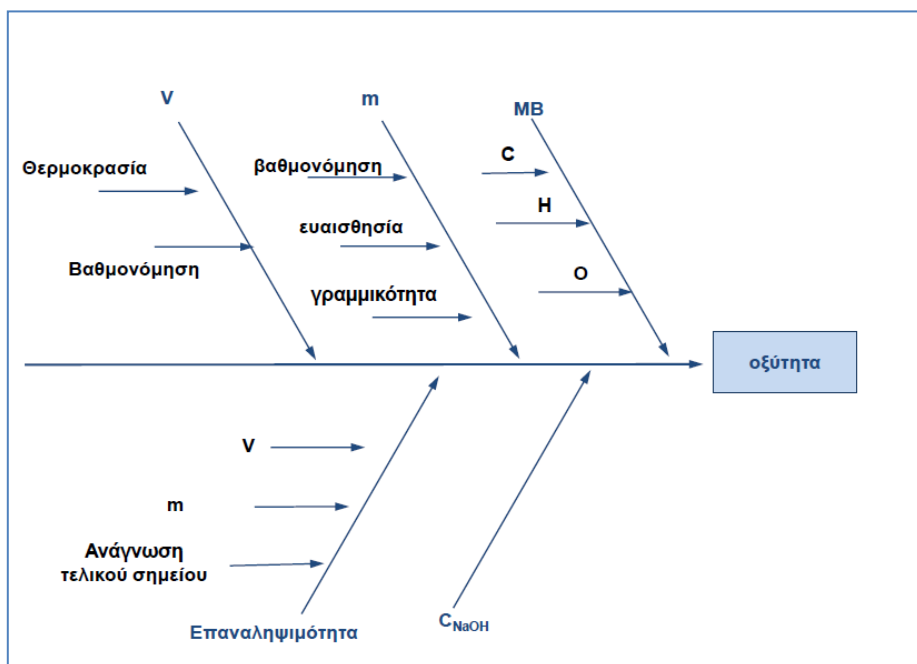
$V$  = όγκος σε ml του υδατικού διαλύματος NaOH που έχει χρησιμοποιηθεί.

$c$  = συγκέντρωση σε mol/L του υδατικού διαλύματος NaOH που έχει χρησιμοποιηθεί.

$M$  = το μοριακό βάρος σε g/mol του οξέος που χρησιμοποιείται για την έκφραση του αποτελέσματος ( $M_B=282$  για το ελαϊκό οξύ).

$m$  = μάζα σε g του δείγματος δοκιμής.

## Αναγνώριση πηγών – Ποσοτικοποίηση των συστατικών.



**Σχήμα 1:** Διάγραμμα αιτίου αποτελέσματος. Αναγνώριση των πηγών αβεβαιότητας

**Προσδιορισμός μάζας:** Η αβεβαιότητα στον προσδιορισμό της μάζας  $m$  υπολογίζεται με βάση τα δεδομένα από το πιστοποιητικό διακρίβωσης του ζυγού που χρησιμοποιείται:  $u(m)=0.0001265+1.04 \cdot 10^{-5}m$  με επίπεδο εμπιστοσύνης 95%, κι επομένως για τον υπολογισμό της τυπικής αβεβαιότητας θα διαιρέσουμε την τιμή που προκύπτει με το 2.

**Προσδιορισμός όγκου:** Η αβεβαιότητα της μέτρησης του όγκου προκύπτει από τις αβεβαιότητες των ακόλουθων παραγόντων:

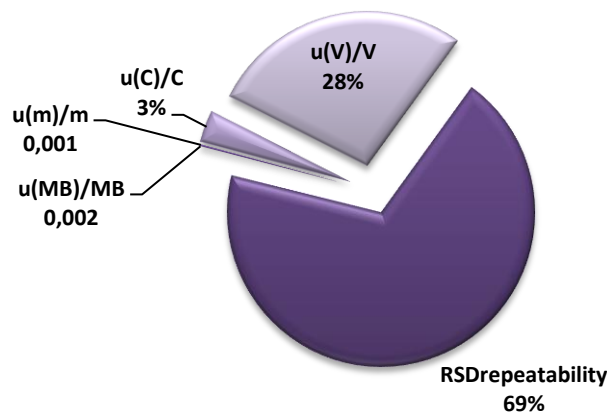
- Την **επαναληψιμότητα** στην ανάγνωση του όγκου (περιλαμβάνεται στη συνολική επαναληψιμότητα της μεθόδου).
- **Βαθμονόμηση της προχοϊδας** (Grade A). Θεωρώντας την κατανομή ορθογώνια έχουμε τυπική αβεβαιότητα από την βαθμονόμηση είναι  $\pm \frac{0.02}{\sqrt{3}}$  ml
- **Θερμοκρασία:** αβεβαιότητα λόγω μεταβολής θερμοκρασίας κατά  $\pm 7^\circ\text{C}$ . Ο συντελεστής διαστολής όγκου του νερού είναι:  $\alpha=2,1 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ . Έτσι, η τυπική αβεβαιότητα λόγω της μεταβολής της θερμοκρασίας ( $\Delta T$ ) θα είναι:  $\Delta T \cdot \alpha / (2\sqrt{3})$

**Αβεβαιότητα από την χρήση πρότυπου διαλύματος NaOH (0.1N):** Η αβεβαιότητα αναφέρεται συνοδευόμενο πιστοποιητικό. Μας δίνεται  $C_{\text{NaOH}} = 0.1\text{mol/l} \pm 0.1\%$  (θεωρούμε την κατανομή ορθογώνια και η αντίστοιχη τυπική αβεβαιότητα θα είναι:  $0,0001/\sqrt{3}$ ).

**Αβεβαιότητα Μοριακού βάρους:** Η αβεβαιότητα προσδιορισμού των ατομικών βαρών (AB) δίνεται από πίνακες της IUPAC, και η αντίστοιχη τυπική αβεβαιότητα προκύπτει διαιρώντας με  $\sqrt{3}$  [5].  $u(\text{MB})=[(18u_{(\text{C})})^2+(34u_{(\text{H})})^2+(2u_{(\text{O})})^2]^{1/2}$

Η **επαναληψιμότητα** κάθε πηγής συμπεριλαμβάνεται στη συνολική επαναληψιμότητα της μεθόδου όπως προσδιορίστηκε κατά την επικύρωση ( $\text{RSD}_r$ , relative standard deviation of repeatability).

**Διάγραμμα 2: Συμβολή των πηγών αβεβαιότητας στη συνολική αβεβαιότητα**



#### **Υπολογισμός της συνδυασμένης αβεβαιότητας.**

Με βάση τον νόμο διάδοσης των σφαλμάτων η ολική σχετική τυπική αβεβαιότητα δίνεται από τη σχέση:

$$U = \sqrt{RSD^2 r_{\text{ΜΕΘΟΔΟΥ}} + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(C)}{C}\right)^2 + \left(\frac{u(MB)}{MB}\right)^2}$$

Από το διάγραμμα 2 παρατηρούμε ότι η αβεβαιότητα της μάζας, του μοριακού βάρους και της συγκέντρωσης του πρότυπου διαλύματος NaOH είναι μικρότερες από το 1/5 του κύριου συστατικού της αβεβαιότητας που είναι η επαναληψιμότητα της μεθόδου κι έτσι η συνεισφορά τους μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα.

Η εκτεταμένη αβεβαιότητα υπολογίζεται με συντελεστή κάλυψης  $k=2$  για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.

Για τιμές οξύτητας από 0,2 - 1% η εκτεταμένη αβεβαιότητα υπολογίστηκε σε 2,5%.

**Εκτίμηση της αναπαραγωγιμότητας από δείγματα ελέγχου ποιότητας ( $RSD_R$ ).** Για την εκτίμηση της ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας σε βάθος χρόνου χρησιμοποιήθηκαν διπλές μετρήσεις περισσότερων από 60 δειγμάτων καθώς δεν διαθέτουμε υλικά αναφοράς. Η ενδοεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα εκτιμήθηκε σε 1,9%.

**Εκτίμηση του συστηματικού σφάλματος (bias) από τη συμμετοχή σε διεργαστηριακές εξετάσεις.** Τα τελευταία 7 χρόνια το εργαστήριο έχει συμμετάσχει σε 17 διεργαστηριακές εξετάσεις που διοργανώθηκαν από το Διεθνές Συμβούλιο Ελαιολάδου, το FAPAS και το SCHEMA. Το εργαστήριο έχει συγκρίσιμη επαναληψιμότητα με αυτή των

διεργαστηριακών εξετάσεων. Υπολογίστηκε το  $RMS_{bias}$  (Root Mean Square of Bias) που αποτελεί εκτίμηση της αβεβαιότητας σε 3.5%.

Με βάση την προσέγγιση που παρουσιάζεται στον οδηγό NORDTEST η συνολική αβεβαιότητα  $u = \sqrt{RSDR^2 + RMS_{bias}^2} = 4\%$  κι επομένως η εκτεταμένη αβεβαιότητα  $4 \times 2 = 8\%$ .

Η σταθμισμένη **διεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα** για τιμές οξύτητας από 0,2-1% από τα δεδομένα επικύρωσης της μεθόδου στα πλαίσια του Διεθνούς Συμβουλίου Ελαιολάδου είναι 5,7% κι επομένως η εκτεταμένη αβεβαιότητα θα είναι  $5,7 \times 2 = 11,4\%$  [10].

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1:** Εκτίμηση της εκτεταμένης αβεβαιότητας για εύρος οξύτητας από 0,2-1% χρησιμοποιώντας διαφορετικές προσεγγίσεις

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	Εκτεταμένη αβεβαιότητα
GUM	2,5%
NORDTEST	8%
Διεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα	11,4%

### 3. Συμπεράσματα

Η μεθοδολογία GUM απαιτεί την διερεύνηση όλων των συνιστωσών που συμπεριλαμβάνονται στο ισοζύγιο της εκτίμησης της αβεβαιότητας. Αδυναμία ορθής ποσοτικοποίησης όλων των συνιστωσών οδηγεί σε υποεκτίμηση της αβεβαιότητας [5].

Η μεθοδολογία NORDTEST δίνει υψηλότερες τιμές αβεβαιότητας από την μεθοδολογία GUM καθώς χρησιμοποιεί δεδομένα ενδοεργαστηριακής αναπαραγωγιμότητας καθώς και εκτίμηση του συστηματικού σφάλματος μέσα από τη συμμετοχή σε διεργαστηριακές εξετάσεις και τη χρήση υλικών αναφοράς. Ο υπολογισμός του συστηματικού σφάλματος μέσα από τις διεργαστηριακές εξετάσεις ενέχει το μειονέκτημα της απουσίας ιχνηλασιμότητας στην αποδιδόμενη τιμή όταν αυτή υπολογίζεται από τις τιμές που έχουν δώσει τα συμμετέχοντα εργαστήρια [2].

Η διεργαστηριακή αναπαραγωγιμότητα δίνει τιμές μεγαλύτερες από τις δύο προηγούμενες προσεγγίσεις. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια όταν η διεργαστηριακή εξέταση έχει σκοπό την επικύρωση μιας μεθόδου και το εργαστήριο έχει λάβει μέρος σ' αυτή [7].

Η μεθοδολογία εκτίμησης της αβεβαιότητας θα πρέπει να επιλέγεται λαμβάνοντας υπόψη τις διαθέσιμες πηγές, το κόστος της ανάλυσης και την αβεβαιότητα στόχο (μέγιστη αβεβαιότητα για τη σκοπούμενη χρήση).

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. **VIM3**: JCGM 200:2012 — *International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms* (<http://www.bipm.org>).
2. Analytical measurement: measurement uncertainty and statistics. Training in Metrology in Chemistry. JRC, EC 2012.
3. EN ISO/IEC 17025:2005 — *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, International Organisation for Standardisation (ISO)/ International Electrotechnical Commission (IEC), Γενεύη, 2005.
4. Guide to the expression of Uncertainty in Measurement. ISO, Geneva, 1993
5. Eurachem/CITAC Guide CG4, *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Third edition, 2012 (<http://www.eurachem.org>).
6. Bertil Magnusson, Teemu Näykki, Håvard Hovind, Mikael Krysell, Nordtest TR537 guide, *Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories*, Edition 2, Nordisk Innovations Center, 2004 (<http://www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm>).
7. Eurolab Technical Report No 1/2007, *Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation*, European Federation of National Associations of Measurement, Testing and Analytical Laboratories (Eurolab), 2007 (<http://www.eurolab.org>).
8. Commission Regulation (EEC) No 2568/91 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis, ANNEX II
9. ISO 660: 2009. Animal and vegetable fats and oils- Determination of acid value and acidity.
10. Precision values of the methods of analysis adopted by the International Olive Council, COI/T.20/ Doc. No. 42-2/ Rev.1, 2007