

# MJERNA NESIGURNOST HEMIJSKOG ANALITIČKOG REZULTATA - POREĐENJE EMPIRIJSKOG PRISTUPA I PRISTUPA MODELIRANJA

Šemsa Suljagić\*, Aida Jotanović  
Institut za mjeriteljstvo Bosne i Hercegovine, Sarajevo, BiH

ISSN 2232-755X

DOI: 10.7251/GHTE1410079S

UDC: 66.02/.09: 519.876.5

Stručni rad

*Sa izdavanjem standarda ISO/IEC 17025:1999 procjena mjerne nesigurnosti je postala obaveza kompetentnih ispitnih laboratorija. Taj zahtjev je zajednicu analitičara stavio pred težak zadatak u odabiru adekvatnog pristupa za realnu procjenu mjerne nesigurnosti. Klasičan pristup koji je promovirao GUM je bio teško primjenjiv na kompleksne hemijske analitičke procese, te je pozdravljen moderan empirijski pristup utemeljen standardom ISO/TS 21748:2004. U ovom stručnom radu su navedeni rezultati primjene klasičnog pristupa modeliranja i empirijskog pristupa za procjenu mjerne nesigurnosti rezultata jednostavne volumetrijske metode za određivanje sadržaja srebra sa svrhom procjene realnosti dobijenih kvantifikacija. Ispitivani uzorci su srebrne legure za nakit čiji je kvalitet specificiran tehničkom legislativom i sa tog stanovišta je značajno uz rezultat ispitivanja izraziti njegovu mjernu nesigurnost. U prvom dijelu su izvori nesigurnosti definisani i kvantificirani na način preporučen u QUAM-u. Prilikom kvantifikacije korišteni su dostupni podaci o mjeriteljskim karakteristikama korištene mjerne opreme, a podaci o preciznosti su eksperimentalno procijenjeni. Dobijen je krajnji rezultat za ukupnu mjernu nesigurnost od 1,15 mg/g Ag. Empirijski pristup je zasnovan na eksperimentalnoj procjeni unutarlaboratorijske standardne devijacije reproduktivnosti i procjeni doprinosa od biasa koja je utvrđena poređenjem dobijenog rezultata sa rezultatom referentne (standardne) ispitne metode. Ukupna mjerna nesigurnost dobijena ovim pristupom je 1,18 mg/g Ag te je ustanovljeno da nema bitne razlike u kvantifikacijama koja su proizašla od primjene različitih pristupa za procjenu. Ovaj eksperiment ukazuje da kod pravilnog promišljanja i korištenja raspoloživih podataka nema disproporcije između procjene po ova dva različita pristupa te se laboratorija može odlučiti da odabere onaj za koji posjeduje dovoljno podataka, resursa i znanja.*

**Ključne riječi:** procjena mjerne nesigurnosti, pristup modeliranja, empirijski pristup, ponovljivost, reproduktivnost, bias, sadržaj srebra, volumetrijska metoda

## UVOD

Prošlo je skoro dvadeset godina od publikacije prvog izdanja dokumenta ISO/IEC „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ poznatog pod kraticom GUM koji je uspostavio opća pravila za procjenu i izražavanje nesigurnosti mjerenja i postao osnovna potpora laboratorijama u naporima da odrede i prikažu mjernu nesigurnost svojih kvantitativnih rezultata što je eksplicitni zahtjev standarda ISO/IEC 17025:1999 – Opći zahtjevi za kompetentnost ispitnih i kalibracionih laboratorija.

Međutim, u praktičnoj primjeni u hemijskim analitičkim laboratorijama GUM je često kritikovan kao teško primjenjiv jer je isključivo razmatrao jedan pristup za procjenu nesigurnosti tzv. pristup modeliranja koji se bazira na sveobuhvatnom matematičkom modelu jedne mjerne procedure gdje je svakom izvoru mjerne nesigurnosti pridružena kvantitativna procjena koje se nadalje kombiniraju kao varijance (1).

Iako je 1995. publikovano prvo izdanje EURACHEM dokumenta „Guide for Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ poznatog pod kraticom QUAM koje je bazirano na pravilima GUM-a, te ubrzo i drugo izdanje (2000-te godine) sa praktičnim primjerima procjene mjerne nesigurnosti za različite primjenjene analitičke tehnike, pokazalo se da je veoma teško opisati kompletne hemijske analitičke postupke, naročito kod upotrebe visoko razvijenih mjernih tehnika, primjenom sveobuhvatnog matematičkog modela. Postupak se vodi korak po korak, tj. kvantificiraju se nesigurnosti svakog identifikovanog izvora posebno i potom se udružuju u zajedničku mjernu nesigurnost prema pravilima propagacije.

U zadnje vrijeme alternativni „empirijski“ pristupi zaokupljaju veliku pažnju naučne zajednice jer se baziraju na istraživanju cjelokupnih osobina ispitne metode a koje je osmišljeno i provodi se na način da se sastave efekti od brojnih relevantnih izvora mjerne nesigurnosti. Podaci koji se koriste u ovim pristupima su podaci o preciznosti i biasu dobijeni iz unutar-laboratorijskih validacionih studija, kontrole kvaliteta, međulaboratorijskih procjenjivanja osobina ispitne metode ili iz rezultata provedenih PT-a.

Takvi pristupi su u potpunosti u skladu sa GUM-om, pod uvjetom da su zastupljeni osnovni GUM principi:

- jasna definicija mjerne veličine,
- sveobuhvatna specifikacija postupka mjerenja i uzorka koji se ispituje i
- sveobuhvatna analiza faktora koji utječu na rezultate mjerenja.

\* Korespondentni autor: Šemsa Suljagić, Institut za mjeriteljstvo BiH, Augusta Brauna 2, Sarajevo, BiH,  
email: [semsa.suljagic@met.gov.ba](mailto:semsa.suljagic@met.gov.ba)

Upotreba empirijskih pristupa je čvrsto utemeljena 2004-te godine izdavanjem standarda ISO/TS 21748: Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation.

Bez obzira koji se pristup koristi, procjena nesigurnosti je težak zadatak a sam postupak je sklon greškama. Nekoliko publikovanih studija je pokazalo da je određena mjerna nesigurnost značajno podcjenjena. Kod primjene pristupa modeliranja se može desiti da se zanemari najveći doprinos nesigurnosti, ulazne nesigurnosti se mogu pogrešno procijeniti i mogu se previdjeti veze između njih. Kod empirijskog pristupa se može desiti da značajni izvori nisu bili uključeni u eksperimentalno istraživanje osobina metode. Napredovati se može uspoređivanjem procjene nesigurnosti korištenjem različitih pristupa (1).

Cilj ovog rada je usporediti procjenu mjerne nesigurnosti primjenom oba pristupa na jednu jednostavnu volumetrijsku metodu za određivanje sadržaja srebra, kako bi se poređenjem dobijenih vrijednosti došlo do zaključka o realnosti iste.

## MATERIJAL I METODE

### *Predmet ispitivanja*

Komercijalni promet predmetima od plemenitih metala podliježe obaveznom ispitivanju i potvrđivanju usaglašenosti kvaliteta sa tehničkim specifikacijama definisanim mjeriteljskom legislativom. Tehnička specifikacija legura od srebra namjenjenih za izradu nakita propisuje slijedeće dozvoljene sadržaje srebra: 800 mg/g; 925 mg/g i 950 mg/g (nadalje u tekstu mg/g = ‰). Na ispitivanje sadržaja srebra primjenjuje se mjeriteljsko uputstvo koje se zasniva na modifikovanom Volhardovom postupku. Postupak je klasična volumetrijska metoda koja podliježe unutarlaboratorijskoj validaciji. Sastavni dio validacionog procesa je procjena mjerne nesigurnosti rezultata koja je za ovu primjenjenu metodu napravljena upotrebom dva različita pristupa.

### *Opis ispitne metode*

Najmanje dvije odvage srebrene legure od po cca 0,3 g se rastvore u koncentrovanoj nitratnoj kiselini i sadržaj srebra se određuje titracijom sa standardnim 0,1 mol/l rastvorom amonijevog tiocijanata uz kolor indikaciju završne tačke. Kao indikator se koristi 7 % rastvor feriamonijevog sulfata a završna tačka se očitava trajnom promjenom boje rastvora u boju breskve. Istovremeno se provodi određivanje tačne koncentracije standardnog rastvora amonijevog tiocijanata primjenom istog volumetrijskog postupka na odvagu srebra minimalne čistoće 999,9 ‰. Rezultat se izražava u djelovima srebra na 1000 (2).

Osnovne jednačine u postupku su:

$$f = \frac{a}{V_1} \quad [1]$$

$$(\text{‰})_{\text{Ag}} = \frac{V_2 * f * 10^3}{m} \quad [2]$$

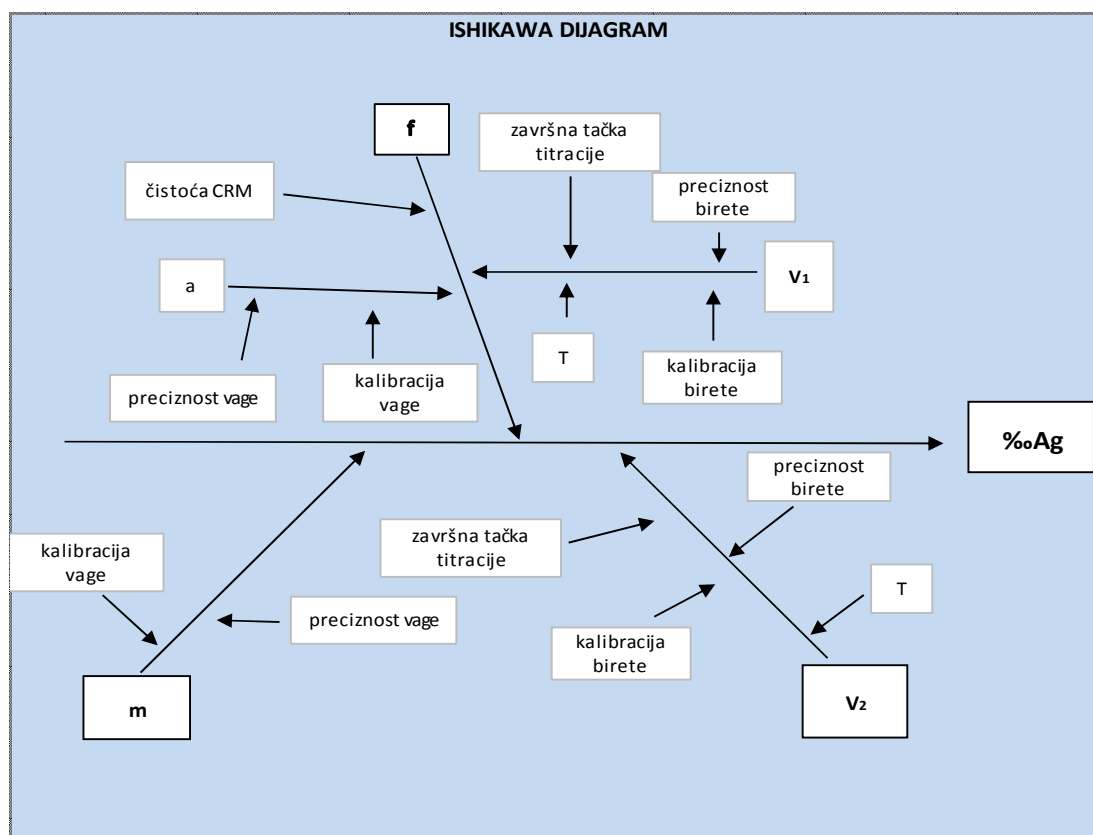
Faze analitičkog postupka su mogu prikazane dijagramom toka u Tabeli 1. Opseg ispitivanja se kreće od 800‰ do 999‰ Ag a rezultat se prikazuje sa četiri značajne cifre.

*Tabela 1: Dijagram toka analitičkog postupka*  
*Table 1: Flowchart of the analytical procedure*

<b>REFERENTNI MATERIJAL-Ag</b> <b>REFERENCE MATERIAL-Ag</b>	<b>UZORAK SREBRENE LEGURE</b> <b>SAMPLE OF SILVER ALLOY</b>
Vaganje referentnog materijala (a) Weighing of the reference material (a) ↓	Vaganje uzorka (m) Weighing of the sample (m) ↓
Rastvaranje u HNO <sub>3</sub> Dissolution in HNO <sub>3</sub> ↓	Rastvaranje u HNO <sub>3</sub> Dissolution in HNO <sub>3</sub> ↓
Razblaživanje u destilovanoj vodi i dodatak indikatora Dilution in distilled water and addition of indicators ↓	Razblaživanje u destilovanoj vodi i dodatak indikatora Dilution in distilled water and addition of indicators ↓
Titracija sa 0,1M NH <sub>4</sub> SCN (V1) Titration with 0.1 M NH <sub>4</sub> SCN (V1) ↓	Titracija sa 0,1 NH <sub>4</sub> SCN (V2) Titration with 0.1 M NH <sub>4</sub> SCN (V2) ↓
<b>REZULTAT (f)</b> <b>RESULT (f)</b>	<b>REZULTAT Ag ‰</b> <b>RESULT Ag ‰</b>

*Identifikacija izvora mjerne nesigurnosti*

ISHIKAWA dijagram je korišten u identifikaciji i prikazivanju svih izvora nesigurnosti i polazna je tačka za primjenu pristupa modeliranja u određivanju mjerne nesigurnosti a i za kreiranje istraživačkog eksperimenta za primjenu empirijskog postupka (3).



*Dijagram 1: Prikaz izvora mjerne nesigurnosti rezultata*  
*Diagram 1: The display of the measurement uncertainty*

Na Dijagramu 1 su prikazani svi identificirani izvori nesigurnosti u provođenju postupka za određivanje sadržaja srebra. Za označavanje primarnih izvora nesigurnosti koriste se oznake iz osnovnih jednačina analitičkog postupka [1],[2].

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Procjena mjerne nesigurnosti postupkom modeliranja

Polazna tačka za procjenu su identifikovani primarni i sekundarni izvori nesigurnosti. Popis izvora nesigurnosti se preispita sa stanovišta pristupačnih podataka o korištenim mjerilima, referentnim materijalima i podacima o načinu primjene ispitne metode u svakidašnjoj praksi. Rezultat preispitivanja su odluke o grupiranju izvora koji se mogu zajednički kvantificirati ili o poništavanju onih koji imaju suprotne efekte. Primjenjeni volumetrijski postupak za određivanje srebra se bazira na mjerenju mase (analitička vaga rezolucije 0,0001g) i mjerenju volumena do završne tačke titracije (50 ml bireta klase A rezolucije 0,05ml) a postupak određivanja se izvodi u kratkom vremenskom periodu u laboratoriji sa održavanom temperaturom. Identifikovana su tri primarna izvora nesigurnosti sa više sekundarnih izvora koji se kod upotrebe istih mjerila a što je primjenjeno u praksi laboratorije, mogu pregupisati u zajedničke efekte za kvantifikaciju. Za izračunavanje ukupne mjerne nesigurnosti korišteno je Pravilo 2 propagacije:

$$u_c = Y \sqrt{\left(\frac{u_p}{p}\right)^2 + \left(\frac{u_q}{q}\right)^2 + \left(\frac{u_r}{r}\right)^2 + \dots} \quad [3]$$

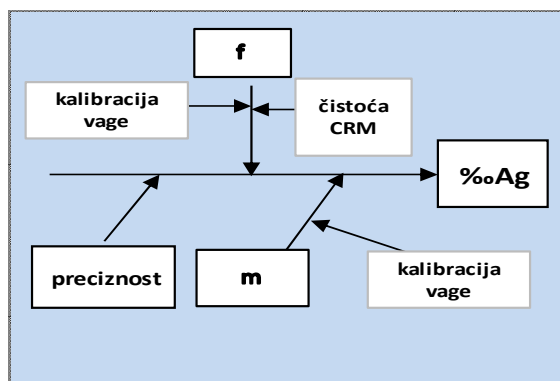
gdje je  $Y=f(p,q,r,\dots)$  i predstavlja rezultat ispitivanja (3).

Analiza uticaja izvora nesigurnosti u vezi sa provođenjem analitičkog postupka je rezultirala slijedećim zaključcima:

1. Preciznost odvage uzorka i referentnog materijala, preciznost prilikom punjenja i pražnjenja birete i prilikom uočavanja završne tačke je objedinjena u zajednički primarni izvor nesigurnosti;
2. Izvori nesigurnosti potekli od kalibracije birete i temperaturnog uticaja na volumen se poništavaju u skladu sa vezom u osnovnoj jednačini [2];

3. Izvori nesigurnosti u vezi mjerenja mase se svode na kalibracioni efekat vage dok uticaj linearnosti nema značaj jer analitički postupak definiše odvage u blisko mjerne područje.

Na Dijagramu 2 su prikazani izvori nesigurnosti preostali nakon provedene analize uticaja.



Dijagram 2: Izvori mjerne nesigurnosti za kvantifikaciju  
Diagram 2: Sources of measurement uncertainty for the quantification

U Tabeli 2 su prikazani rezultati kvantifikacije svih identifikovanih izvora mjerne nesigurnosti izraženi kao relativne vrijednosti u odnosu na specifikaciju mjerene veličine, te rezultati provedene analize u vezi uticaja pojedinih izvora.

Tabela 2: Rezultati kvantifikacije izvora mjerne nesigurnosti i analize uticaja  
Table 2: Results of the quantification of sources of measurement uncertainty and the analysis of the impact

Broj izvora Source number	Opis izvora mjerne nesigurnosti Description of the source of measurement uncertainty	Varijabla Variable	Raspodjela Distribution	Mjerna nesigurnost $u_x$ Measurement Uncertainty	Specifikacija mjerene veličine Specification of the measured quantity	$u_x/x$ $u_x/x$	Uticaj Influence
1.	<b>volumetrijski faktor (f)</b> <b>volumetric factor (f)</b>						
1.1	odvaga CRM (a) Weighing of CRM (a)				0,3g		
1.1.1	kalibracija vage <sup>a</sup> scale calibration	$U=0,0001$ ( $k=2,31$ )	Normalna Normal	$4,69E-05$ g		$1,6E-04$	neznačajan <sup>e</sup> insignificant
1.2	volumen titranta ( $V_1$ ) titrant volume ( $V_1$ )				30ml		
1.2.1	kalibracija birete burette calibration	$\pm 0,05$ ml	Pravougaona Rectangular	$0,0289$ ml <sup>b</sup>		$9,6E-04$	Poništen Negated
1.2.2	temperatura u lab temperature in lab	$\pm 3$ °C <sup>c</sup>	Pravougaona Rectangular	$0,0291$ ml <sup>c</sup>	25°C	$9,6E-04$	Poništen Negated
1.3	čistoća CRM CRM purity	$\pm 0,1$ ‰	Pravougaona Rectangular	$0,0577$ ‰	999,9‰	$1,0E-04$	neznačajan <sup>e</sup> insignificant
2	<b>odvaga uzorka (m)</b> <b>Weighing of sample (m)</b>				0,3g		

2.1	kalibracija vage scale calibration	$U=0,0001$ ( $k=2,31$ )	Normalna Normal	$4,69E-05 \text{ g}^a$		$1,6E-04$	neznačajan <sup>e</sup> insignificant
3.	<b>volumen titranta (<math>V_2</math>) titrant volume (<math>V_2</math>)</b>				25ml		
3.1	kalibracija birete burette calibration	$\pm 0,05 \text{ ml}$	Pravougaona Rectangular	$0,0289 \text{ ml}^b$		$1,2E-03$	Poništen Negated
3.2	temperatura u lab temperature in lab	$\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}^c$	Pravougaona Rectangular	$0,0242 \text{ ml}^c$	$25^\circ\text{C}$	$9,6E-04$	Poništen Negated
4.	<b>preciznosti postupka<sup>d</sup> precision of the procedure</b>	$s_r (\text{‰Ag})$	Normalna Normal	$1,15 \text{ ‰}$	$950 \text{ ‰}$	$1,2E-03$	

Legenda:

<sup>a</sup> Vrijednost preuzeta iz kalibracionog certifikata korištene vage

<sup>b</sup> Bireta posjeduje certifikat serije izdat od proizvođača. Odstupanje je prikazano kao  $a = \pm 0,05 \text{ ml}$  na  $20^\circ\text{C}$ . Za konverziju u standardnu mjernu nesigurnost koja se izražava kao standardna devijacija ( $s$ ) upotrebljeno je pravilo za pravougaonu raspodjelu (4):

$$s = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad [4]$$

<sup>c</sup> Varijabla preuzeta iz specifikacije projektovanog klimatizacijskog sistema. Utjecaj očitavanja volumena zbog razlike u temperaturi mjerenja u odnosu na temperaturu kalibracije se preračunava upotrebom koeficijenta temperaturnog širenja vode a konverzija u standardnu mjernu nesigurnost slijedi pravougaonu raspodjelu (3):

$$u(T) = \frac{V_x \Delta T_x 2,1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} \text{ ml} \quad [5]$$

<sup>d</sup> Preciznost mjerenja i preciznost punjenja i pražnjenja birete je određena višekratnim ponavljanjem volumetrijske titracije na internom referentnom materijalu  $c_{\text{Ag}} = 950 \text{ ‰}$  u uslovima ponovljivosti i izražena je kao standardna devijacija ponovljivosti  $s_r$ .

<sup>e</sup> Izvor čija je kvantifikacija manja od 1/5 kvantificiranog najvećeg doprinosa može se smatrati neznačajnim (5).

S obzirom na kvantificirane vrijednosti iz Tabele 2 zaključuje se da najznačajniji efekat na mjernu nesigurnost ima preciznost izvođenja postupka te je moguće zanemariti doprinose od kalibracije vage i čistoće referentnog materijala. Stoga ukupna relativna mjerna nesigurnost ( $u_c/c_{\text{Ag}}$ ) iznosi 0,0012.

Slijedeći jednačinu [3] i nominalne sadržaje srebra u uzorcima koji su predmet ispitivanja, dobijene su apsolutne vrijednosti za ukupnu mjernu nesigurnost kako je prikazano u Tabeli 3:

Tabela 3: Ukupna mjerna nesigurnost  
Table 3: Total measurement uncertainty

R.broj Number	Nominalna vrijednost $\text{‰Ag}$ Nominal value $\text{‰Ag}$	$u_c$ $\text{‰Ag}$
1	800	0,97

2	925	1,12
4	950	1,15

Dobijene apsolutne vrijednosti za nominalni opseg ispitivanja su veoma bliske a imajući u vidu način izražavanja rezultata i njegovu upotrebu u odlučivanju usaglašenosti sa zakonom definisanom tolerancijom za mjernu nesigurnost rezultata preuzet je najširi interval. Prema tome deklarirana mjerna nesigurnost rezultata ovog analitičkog postupka dobijena postupkom modeliranja je  $u_c=1,15\%Ag$ .

### Procjena mjerne nesigurnosti empirijskim postupkom

Empirijski metod za određivanje ukupne mjerne nesigurnosti se zasniva na principu da je:

„Pouzdanost rezultata = preciznost + tačnost“ i ukupna mjerna nesigurnost se izražava jednačinom:

$$u_c = \sqrt{u_{prec}^2 + u_{bias}^2} \quad [6]$$

U ovisnosti od raspoloživih resursa laboratorija može izabrati jedan od tri prihvaćena načina realizacije empirijskog pristupa:

- upotreba unutarlaboratorijskih podataka dobijenih u postupcima validacije ispitne metode
- upotreba međulaboratorijskih podataka dobijenih u saradničkim studijama za određivanje osobina ispitne metode prije njihove publikacije;
- upotreba podataka iz međulaboratorijskih testiranja ispitnih sposobnosti (1;6;10).

Za volumetrijsko određivanje sadržaja srebra po Volhardu primjenjen je način definisan pod a) jer je validaciona studija ispitne metode planirala eksperiment za određivanje unutarlaboratorijske reproduktivnosti i eksperiment za procjenu biasa poređenjem sa referentnom (standardnom) ispitnom metodom BAS ISO 13756:2010 - Određivanje srebra u legurama srebra za nakit – Volumetrijska (potenciometrijska) metoda upotrebom natrijevog hlorida ili kalijeveog hlorida (7). Primjenjena standardna metoda je pokrivena akreditacijom.

Za praktičnu primjenu validacionog plana nabavljena je homogena srebrena legura čiji kompozit odgovara uzorcima koji se rutinski analiziraju (nadalje u tekstu IRM/Ag5) kojoj je pripisana vrijednost gore navedenom standardnom ispitnom metodom i iznosi:  $C_{Ag}=941,9\%$ .

IRM/Ag5 je analiziran volumetrijskim postupkom po Volhardu u uslovima unutar-laboratorijske reproduktivnosti  $M=2$  (dva analitičara, različito vrijeme). Standardne devijacije dvaju serija su provjerene statističkim F testom i uz 5% rizika se mogu smatrati jednakim (8).

Upotrebom jednačine:

$$s_c = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) s_1^2 + (n_2 - 1) s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad [7]$$

izračunata je ponderisana (združena) standardna devijacija i izražena kao standardna devijacija reproduktivnosti primjenjene metode i iznosi:  $s_R=1,15\%$ . Ona je mjera doprinosa nesigurnosti koja potiče od preciznosti u izvođenju postupka ( $u_{prec}$ ).

Procjena biasa se sastoji u primjeni ispitne metode koja se procjenjuje u paraleli sa referentnom metodom na odgovarajućim uzorcima i kompariranju dobijenih rezultata (9).

Uslovi za primjenu:

- posjedovanje referentne ispitne metode;
- višekratno ispitivanje jednog uzorka metodom koja se validira i referentnom metodom u uslovima ponovljivosti.

Za oba skupa se izračunaju srednje vrijednosti mjernog rezultata  $\bar{x}_1, \bar{x}_2$ , standardne devijacije pojedinačnih vrijednosti  $s_1, s_2$  i izračuna ponderisana (združena) standardna devijacija  $s_c$ . Doprinos biasa se računa:

$$u_{bias} = \sqrt{\Delta^2 + \frac{s_c^2}{n}} \quad [8]$$

gdje je:

- $\Delta$ - razlika između srednje vrijednosti rezultata ispitivanja referentnom metodom i metodom koja se testira

- $s_c$  – ponderisana (združena) standardna devijacija od eksperimentalno dobijenih standardnih devijacija pojedinačnih skupova
- $n$  - ukupan broj ispitivanja po obje metode

Praktičan eksperiment se povodio na IRM/Ag5 i dobijeni podaci su navedeni u Tabeli 4:

*Tabela 4: Usporedni rezultati ispitivanja*  
*Table 4: Comparative results of investigation*

BAS ISO 13756		VOLHARD	
n	‰Ag	n	‰Ag
1	942,1	1	940,9
2	942,1	2	941,9
3	941,2	3	939,3
4	941,4	4	942,5
5	940,7	5	942,4
6	941,7	6	942,4
7	942,4	7	942,8
8	942,4	8	941,5
9	942,1		
10	942,8		
sr. Vrijed. Mean	941,9	sr. Vrijed. Mean	941,7
$s_r$	0,64	$s_r$	1,15

Obrada rezultata primjenom jednačine (8) kvantificirala je procjenu biasa:  $u_{bias}=0,28‰$

Ukupna mjerna nesigurnost dobijena primjenom jednačine □6□ iznosi:  **$uc=1,18‰$**

## ZAKLJUČAK

Procjena mjerne nesigurnosti po oba pristupa je rezultirala skoro identičnim vrijednostima za ukupnu mjernu nesigurnost rezultata što ukazuje da su pokriveni svi relevantni imputi i adekvatno kvantificirani. Neznačajni bias koji je identifikovan empirijskim pristupom potiče od teškoća u uočavanju završne tačke kolor indikatorom u rastvoru uzorka koji je zbog prisustva bakarnih jona ishodno obojen plavo.

Ovaj eksperiment ukazuje da kod pravilnog promišljanja i vođenja eksperimenta nema disproporcije između procjene po ova dva različita pristupa te se laboratorija može odlučiti da odabere onaj za koji posjeduje dovoljno podataka, resursa i znanja.

## LITERATURA

1. EUROLAB Technical Report No 1/2007, Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation, EUROLAB (2007)  
Dostupno na: <http://www.eurolab.org>
2. ZSMP: Glasnik broj 2, Službene objave, Zavod za standarde, mjeriteljstvo i patente, Sarajevo (1997) str.15-18,
3. EURACHEM/CITEAS Guide CG4, Quantifying uncertainty in analitical measurement (QUAM), EURACHEM ( 2012) pp. 27; 35-40.  
Dostupno na: <http://www.eurachem.org>
4. ISO/IEC Guide 98-3:2008 – Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). ISO, Geneva (2008).  
Dostupno na: <http://www.bipm.org> kao JCGM 100:2008
5. EA 4/16 G: 2003 - EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing, European co-operation for Accreditation (2003) pp.14-15.  
Dostupno na: <http://www.european-accreditation.org>
6. BAS ISO 21748: 2012 – Smjernica za korištenje ponovljivosti, obnovljivosti i istinitosti ocjena pri procjeni mjerne nesigurnosti, BAS, Ist. Sarajevo (2012)
7. BAS ISO 13756: 2010- Određivanje srebra u legurama srebra za nakit –Volumetrijska (potenciometrijska) metoda upotrebom natrijevog hlorida ili kalijevog hlorid, BAS, Ist. Sarajevo (2010)
8. BAS ISO 5725-3: 2014 - Tačnost (istinitost i preciznost) metoda i rezultata mjerenja – Dio 3: Srednje mjere preciznosti standardne metode mjerenja, BAS, Ist. Sarajevo (2014)

9. BAS ISO 5725-4: 2009 - Tačnost (istinitost i preciznost) mjernih metoda i rezultata – Dio 4: Osnovne metode za određivanje istinitosti standardne mjerne metode, BAS, Ist. Sarajevo (2009)
10. W. Funk, V. Dammann, G. Donnevert: Quality Assurance in Analytical Chemistry, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, Germany (2007) pp.130-145.

## MEASUREMENT UNCERTAINTY OF CHEMICAL ANALYTICAL RESULTS – A COMPARISON OF EMPIRICAL APPROACH AND MODELING APPROACH

Šemsa Suljagić, Aida Jotanović  
Institut za mjeriteljstvo Bosne i Hercegovine, Sarajevo, BiH,

*The release of ISO/IEC 17025:1999 has made the requirement for the expression of uncertainty in measurement of the test results mandatory. This fact imposed a dilemma before the community of analysts when choosing the appropriate approach for a realistic estimation of uncertainty. The classical approach promoted by GUM was hardly applicable for complex chemical analytical processes, and modern empirical approach based on ISO / TS 21748:2004 is welcomed in the field of chemical analytical testing methods. This paper demonstrates the application of the classical modeling approach and empirical approach for the estimation of measurement uncertainty on one rather simple volumetric method for the determination of silver (modified Volhard titration) with the purpose of comparing the obtained values. Test sample is silver jewelry alloy of quality specified by technical legislation, so the establishment of a realistic assessment of measurement uncertainty becomes extremely significant. The sources of uncertainty are defined and presented by the Ishikawa diagram and quantified in the manner recommended by QUAM document. Available sources of metrological characteristics of measuring instruments used to quantify the contribution and precision data were obtained experimentally. Conversion into a standard measurement uncertainty followed the assumed probability distributions, which are shown in Table 1. The obtained value for the total measurement uncertainty is 1.15 ‰ of Ag. The empirical approach is based on the experimental estimation of the within-laboratory standard deviation of reproducibility using reproducibility factors  $M = 2$ . Assessing the contribution of bias was also done experimentally by comparing the obtained results with the results of standard test methods. The conditions of the application are:*

- accredited standard method BAS ISO 13756:2010 - Determination of silver in silver jewelry alloys - Volumetric (potentiometric) method using sodium chloride or potassium chloride
- repeated testing of one sample with a method that was validated and the standard method under reproducibility conditions.

*Contribution of bias is calculated by the equation [6] where:*

- the difference between the mean of the test results of the reference method and the method that is being tested.
- $s_c$  - weighted (pooled) standard deviation of the experimentally obtained standard deviation of individual sets,
- $n$  - total number of tests by both methods.

*The obtained value for the total measurement uncertainty is 1.18 ‰ of Ag. It was found that there is no significant difference in the values generated by applying different evaluation approaches. That means that both methods take into account all relevant inputs and insignificant bias that was identified by empirical approach originating from the difficulty in identifying the end point of titration. This experiment shows that there are no discrepancies between the results obtained using proper mathematical model covering all significant sources of uncertainty and by conduction of experiments, so the laboratory may decide to use either, if possessing sufficient information, resources and knowledge.*

**Key words:** measurement uncertainty, modeling approach, empirical approach, repeatability, reproducibility, bias, silver content, volumetric method

Rad primljen: 06. 05. 2014

Rad prihvaćen: 02. 09. 2014



