
Messunsicherheit nach GUM*

Praxisgerecht für chemische Laboratorien

*) **G**uide to the Expression of **U**ncertainty in **M**easurement

Gliederung:

1. Notwendigkeit und Nutzen der Angabe der Messunsicherheit
2. Definition der Messunsicherheit nach GUM
3. Häufige Unsicherheitsquellen in der chemischen Analytik
4. Verschiedene Ansätze zur Ermittlung der Messunsicherheit
5. Prinzipielle Vorgehensweise des GUM zur Ermittlung der Messunsicherheit

Warum Ermittlung der Messunsicherheit in der chemischen Analytik?

Die chemische Analytik ist in fast allen Bereichen von Wirtschaft, Wissenschaft und Gesellschaft von Bedeutung.

Häufig sind analytische Messergebnisse Grundlage von Entscheidungen und Vereinbarungen, vor allem im

- Gesundheitswesen,
- Umweltschutz,
- Handelsverkehr.

Analysenergebnisse müssen daher zuverlässig und vertrauenswürdig sein. Eine wichtige Voraussetzung dafür ist:

Kenntnis der Unsicherheit der Analysenergebnisse.

- Analysenergebnisse sind wie jedes Messergebnis mit Unsicherheit behaftet.
- Messunsicherheit ist unvermeidbar, aber auch ein Qualitätsmerkmal für das Messergebnis: ihre Kenntnis erhöht das Vertrauen in die Zuverlässigkeit des Ergebnisses.
- Messergebnisse ohne Unsicherheitsangabe sind nicht vergleichbar,
 - weder untereinander,
 - noch mit Spezifikationen oder gesetzlichen Grenzwertenund erfüllen damit nicht ihren Zweck.
- Die internationale Norm ISO/IEC 17025 über Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien fordert daher die Angabe der Messunsicherheit.

Messgrößen in der chemischen Analytik sind meistens Zusammensetzungsgrößen, d. h. Größen, die die Zusammensetzung stofflicher Systeme beschreiben.

Häufig benutzt werden:

- Massenkonzentration

$$\beta = m / V \quad (\text{nach IUPAC: } \rho)$$

- Massenanteil

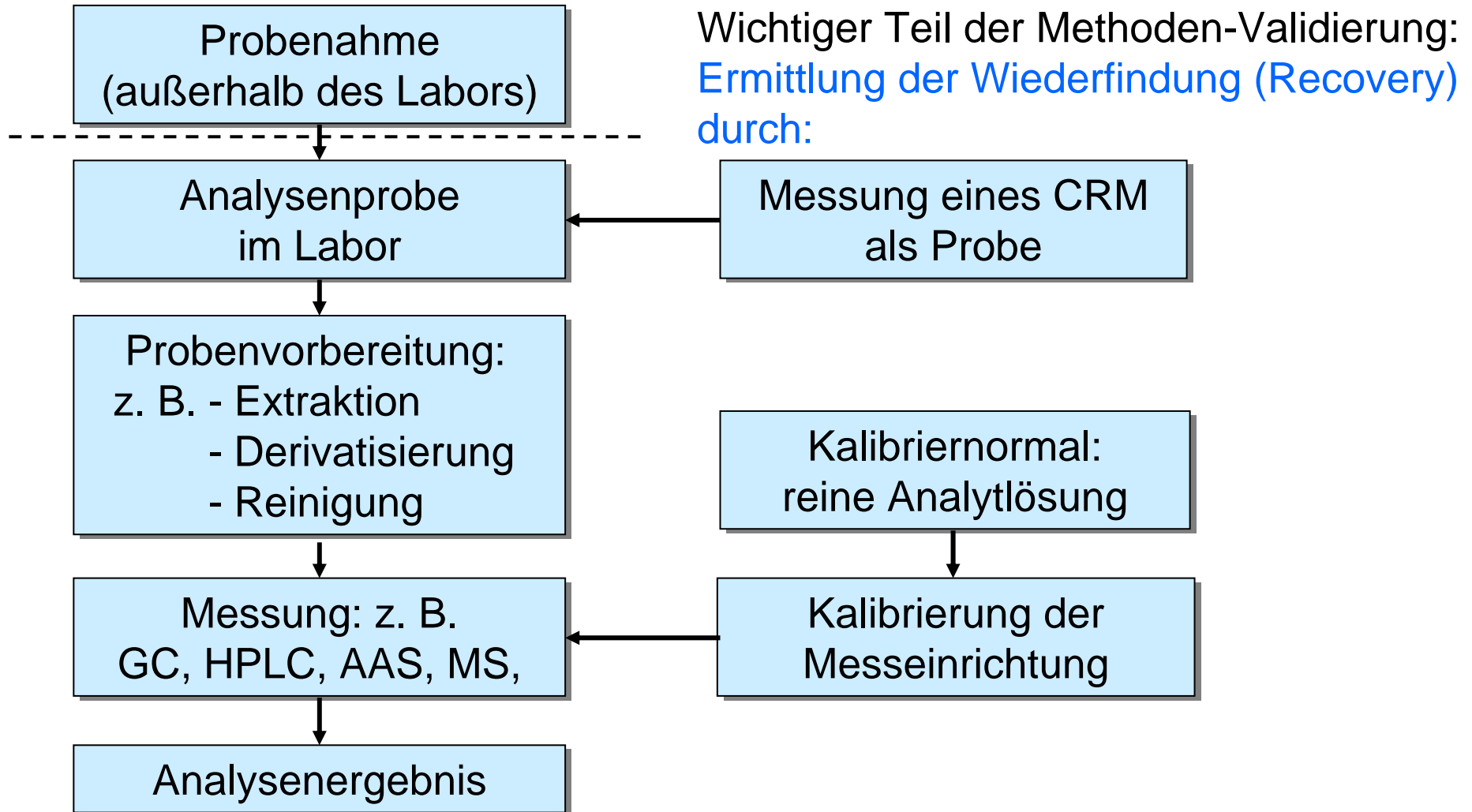
$$w_j = m_j / \sum m_i$$

- Stoffmengenkonzentration

$$c = n / V$$

- Stoffmengenanteil

$$x_j = n_j / \sum n_i$$



Vereinbarung für alles Folgende:

1. Die Probenahme wird nicht in die Unsicherheitsermittlung einbezogen, sondern gesondert betrachtet.
2. Die Analyse beginnt mit der Probe, die vorgelegt wird. Zur Messunsicherheit tragen alle Arbeitsschritte bei, die hierauf folgen.
3. Der allgemein verwendete Begriff Messunsicherheit wird beibehalten, obwohl damit nicht nur die Unsicherheit des Messschrittes gemeint ist, sondern die gesamte Ergebnisunsicherheit.

Definition nach GUM:

Dem Messergebnis beigeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgröße zugeordnet werden könnte.

Etwas ausführlicher interpretiert:

Kennwert, der dem Messergebnis beigeordnet ist und der die Weite des Bereichs derjenigen Werte kennzeichnet, die – entsprechend der vorliegenden Information – der Messgröße vernünftigerweise zugeordnet werden können.

- Die Messunsicherheit ist keine Abweichung (früher auch Fehler genannt), sondern ein Maß für den Bereich möglicher Werte.
- Die Messunsicherheit ergibt sich nicht automatisch aus Messdaten, sondern ihre Ermittlung erfordert Einschätzung und Beurteilung.
- Unsicherheitsangaben basieren auf vorhandener Kenntnis und können sich ändern, wenn neue Informationen hinzukommen.
- Besonders wichtig ist, dass ein einheitliches Ermittlungsverfahren angewandt wird, damit Ergebnisse verglichen und Messunsicherheiten weiterverwendet werden können.
- Dieses einheitliche Verfahren wird im GUM beschrieben, der weltweit anerkannt ist.



Internationale Organisation
für Normung



International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия



Internationales Büro für
Maß und Gewicht



Internationale Organisation
für das gesetzliche Messwesen



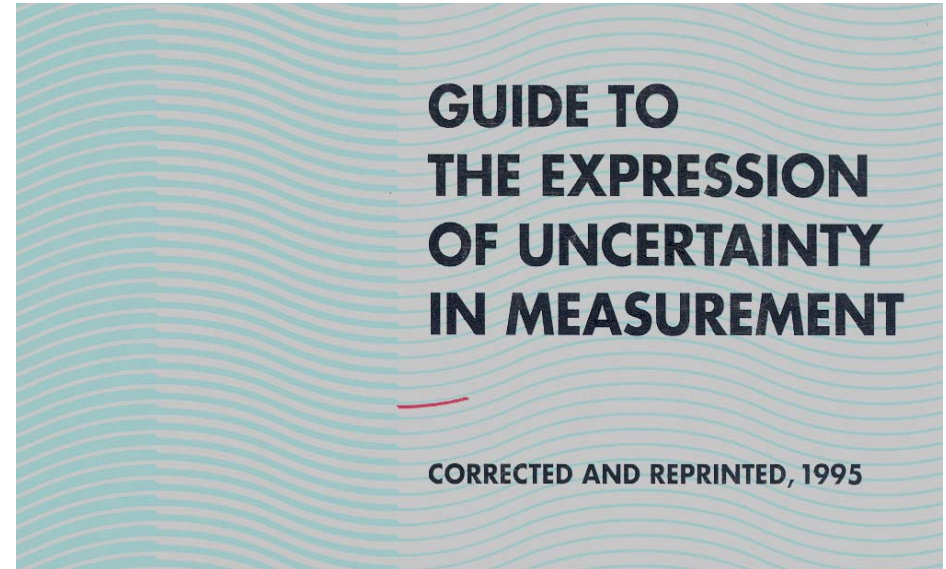
Internationale Union für reine
und angewandte Physik



Internationale Union für reine
und angewandte Chemie



Internationale Föderation
für klinische Chemie

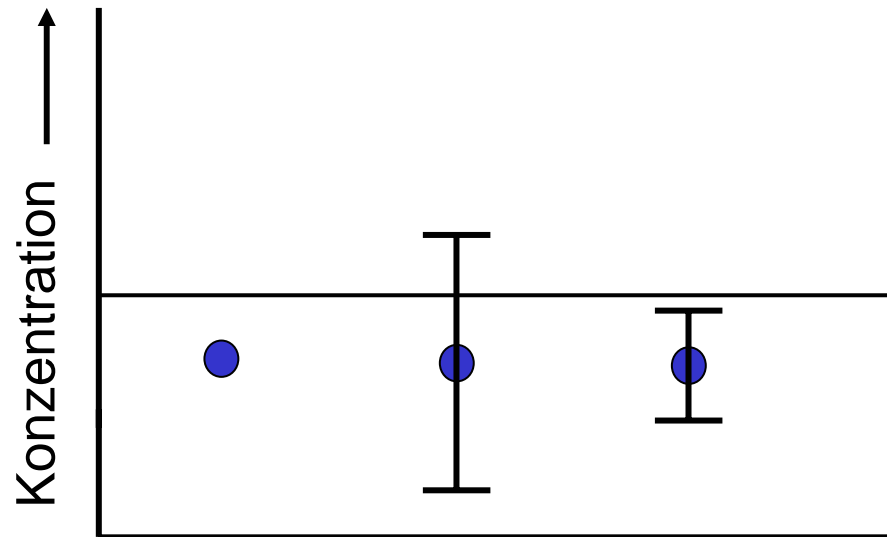


... ist im letzten Jahrzehnt zum internationalen Standard für die Bestimmung und Angabe der Messunsicherheit geworden

- Unvollständige Definition der Messgröße
- Probenahme nicht repräsentativ
- Möglichkeit von Substanzverlust und Kontamination bei der Probenvorbereitung,
- Unvollständige Kenntnis von Querempfindlichkeiten,
- Schwankungen der Messwerte infolge von Schwankungen der Einflussparameter (unter scheinbar konstanten Bedingungen),
- unterschiedliche Reaktion des Messsystems auf Probe und Referenz,
- Unsicherheit der Werte verwendeter Referenzmaterialien,
- Unsicherheit von Wägungen und Volumenbestimmungen.

Beispiel für die Notwendigkeit und den Nutzen der Unsicherheitsangabe

Interpretation analytischer Ergebnisse in der Nähe von Grenzwerten:



Liegt der Messwert unterhalb der
Grenzkonzentration?

Vorteil von Ergebnissen mit geringer Messunsicherheit:

Der Spielraum bis zum Grenzwert kann ohne Gefahr der Überschreitung
voll genutzt werden.

Methode „Bottom-up“:

Ermittlung der Messunsicherheit zu einem Analysenergebnis durch Kombination der Unsicherheitsbeiträge aller Eingangs- und Einflussgrößen, aus denen das Ergebnis gewonnen wird.

(Berechnung der Unsicherheit aus Komponenten, allgemein anwendbar:
Methode nach GUM)

Methode „Top-down“:

Beispiel:

Abschätzung der Messunsicherheit von Analysenverfahren aus der beobachteten Variabilität der Ergebnisse, z.B. aus Ringvergleichen, und Übertragung auf einzelne Ergebnisse mit diesen Verfahren.

(Direkte „Beobachtung“ der Unsicherheit, eingeschränkt anwendbar)

Das Ergebnis einer chemischen Analyse wird meist nicht direkt sondern über eine Messgleichung aus Eingangsgrößen ermittelt.

Einfaches Beispiel: **Titration einer Säure mit einer Lauge**

Messgleichung (Modell): $c_S = \frac{c_L V_L}{V_S}$ c_S, c_L : Konzentration Säure, Lauge,
 V_S, V_L : Volumen.

Direkt gemessen (oder übernommen) werden die Eingangsgrößen c_L, V_L, V_S , die Ergebnisgröße c_S wird daraus berechnet.

Allgemein formuliert:

Die Ergebnisgröße Y wird meist nicht direkt, sondern indirekt über eine Reihe von Eingangsgrößen X_i gemessen, die mit der Ergebnisgröße durch eine Messgleichung (Modellfunktion) verknüpft sind: $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$.

Ziel:

Ermittlung des Wertes y der Ergebnisgröße Y und der dazugehörigen Messunsicherheit.

Dazu sind vier Schritte nötig:

1. Ermittlung der Werte x_i der Eingangsgrößen X_i .

(Wegen der Unvollständigkeit der Informationen über die Eingangsgrößen sind die x_i höchstens beste Schätzwerte für die X_i).

2. Berechnung des Wertes y der Ergebnisgröße Y durch Einsetzen der x_i in die Messgleichung:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (y \text{ ist ebenfalls nur ein bester Schätzwert}).$$

3. Ermittlung der Messunsicherheiten zu den Werten x_i der Eingangsgrößen.

4. Berechnung der Messunsicherheit zu y aus den Messunsicherheiten zu den x_i (Anwendung des Formalismus der Unsicherheitsfortpflanzung).

Prinzip der Unsicherheitsermittlung nach GUM

Eingangsgrößen

X_1

Nutzung
aller
verfügbaren
Informationen
über die
Eingangs-
größen
führt zu:

X_2

X_3

$x_1, u(x_1)$

$x_2, u(x_2)$

$x_3, u(x_3)$

Formalismus
der
Unsicherheits-
Fortpflanzung,
angewandt
auf
 $f(X_1, X_2, X_3)$

Ergebnisgröße

$y, u(y)$

1. Modell (Messgleichung) aufstellen,
2. Messergebnis y aus den Ergebnissen x_i für die Eingangsgrößen berechnen,
3. Standardmessunsicherheiten $u(x_i)$ zu den Werten der Eingangsgrößen ermitteln,
4. Standardmessunsicherheit $u(y)$ zum Wert der Ergebnisgröße nach den Regeln der Unsicherheitsfortpflanzung ermitteln,
5. Messergebnis, y und $u(y)$ angeben.

Mit der Ermittlung der Standardmessunsicherheit ist der Hauptteil der Aufgabe erledigt. In den folgenden Beiträgen wird noch von der erweiterten Unsicherheit die Rede sein.

Direkte Abschätzung von Ergebnisunsicherheiten durch Verwendung von Informationen, die nicht aus dem aktuellen Experiment stammen, z. B.:

- Verwendung von im Labor vorhandenen Daten aus der Validierung des Analysenverfahrens und den Maßnahmen zur Qualitätssicherung,
- Verwendung von Ergebnissen aus Ringversuchen.

Solche Informationen werden in vielen Bereichen der chemischen Analytik genutzt, um Analysenverfahren Unsicherheiten zuzuordnen.

Basis:

ISO 5725 (1994+): Ermittlung von Verfahrenskennwerten zur Genauigkeit.

ISO/TS 21748 (2004): Verwendung solcher Verfahrenskennwerte, die für viele genormte Verfahren veröffentlicht sind, zur Ermittlung der Messunsicherheit.

ISO 5725: „Genauigkeit von Messverfahren und Messergebnissen“

Genauigkeit wird in dieser Norm durch zwei Parameter quantifiziert:

- **Richtigkeit:**
Abweichung des Ergebnisses von einem anerkannten Referenzwert
- **Präzision:**
Variabilität der Ergebnisgröße unter Vergleichsbedingungen, ausgedrückt als Standardabweichung

Die beiden Parameter werden durch Ringversuche ermittelt.

Das GUM-Konzept ermöglicht die Zusammenfassung dieser beiden Genauigkeitsangaben zu einer Angabe, der Messunsicherheit.

(Dazu später Beispiele)