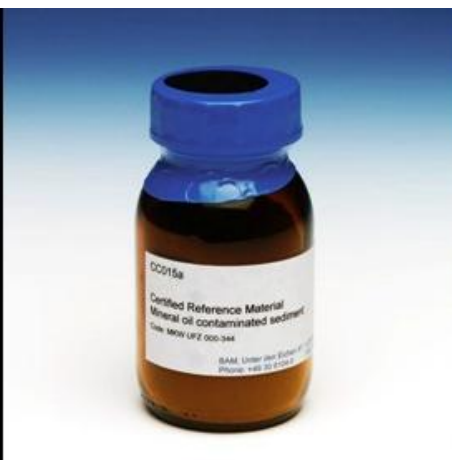


Messunsicherheit beim Messen an physikalischen Grenzen



Wolfram Bremser

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
Unter den Eichen 87, D-12205 Berlin

- Problemstellung
- Assaymethoden und Massenbilanz
- Die Krux mit dem Nullpunkt
- Das Kombinieren zensierter und echter Daten
- Reinheit nach der 100%-Methode
- Schlußfolgerung(en)

Problemstellung

- Es geht nicht um die "große" Physik.
- Nichts über Messungen von $T = 0.5 \text{ mK}$.
- Nichts über Neutrinos, die sich mit $v > c_{light}$ bewegen.

Obwohl: Aus MU-Perspektive wäre das OPERA-Experiment schon zu hinterfragen: Bei einem verfrühten Eintreffen der Neutrinos von im Mittel 58 ns mit einer einfachen Standardabweichung von 10 ns hätte die Strecke CERN -> Gran Sasso (730 km) immerhin mit einer Genauigkeit von (eher besser als) 1 m ausgemessen werden müssen, um den Einfluß der MU der Längenmessung unerheblich zu machen. In der freien Natur nicht wirklich einfach.

Nun ja: Es war wohl ein falsch gestecktes Kabel.

- Hier geht es aber um etwas sehr Triviales: Der Stoffmengenanteil einer Substanz in einer anderen kann nicht kleiner als 0 mol/mol und nicht größer als 1 mol/mol sein.



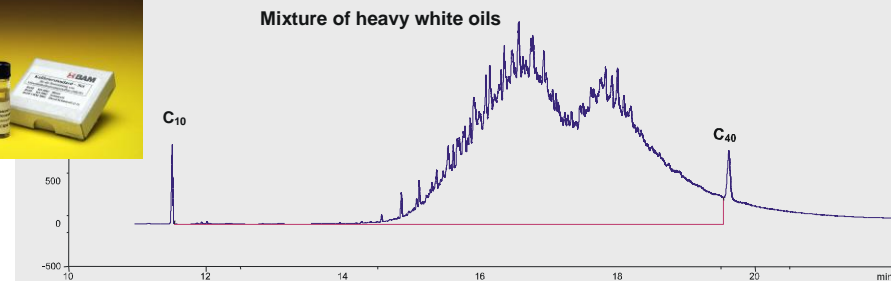
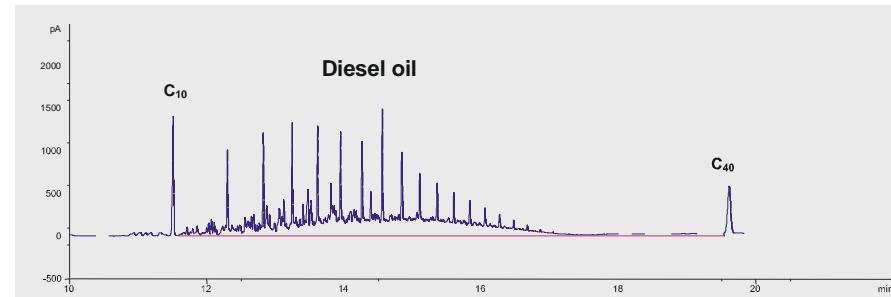
Assaymethoden und Massenbilanz

- Assaymethoden

messen Gehalte in der Nähe von 1

Beispiele: Summenparameter, DSC, qNMR,...

Transformation $y = 1 - x$



- Massenbilanz-Methoden

messen Spuren nahe der Null,

Gehaltsbestimmung nach

$$w(k : k) = c - \sum_{i \neq k}^N w(i : k)$$

Die Krux mit dem Nullpunkt (klassisch)

Ergebnisangabe:

$$X \geq X_{BG}$$

Gehaltswert

Konfidenzintervall

$$X_{NG} < X < X_{BG}$$

nachgewiesen

n.b., x_{BG} angeben

$$X < X_{NG}$$

nicht nachgewiesen

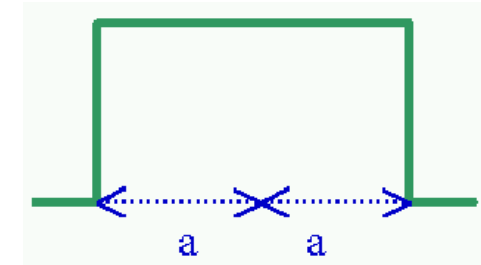
ggf. x_{EG} angeben als
höchsten Gehalt, der
nicht nachzuweisen ist

Die Krux mit dem Nullpunkt (Alternativen)

✓ GUM-Ansatz

Rechteckverteilung von 0 bis LoD

Wert = $LoD/2$, Unsicherheit = $LoD/\sqrt{3}$



✓ Zensierung (Truncation)

Abschneiden aller Werte < 0

Wert = Modus der Verteilung (nicht Mittelwert)

$2 s = t_2 - t_1$ mit $t_1 \geq 0$ und $\Phi(t_2 : t_1) = 0.67$

✓ Lognormalverteilung

$y = \ln(x) \rightarrow m(y)$, $s(y) \rightarrow m(x) = \exp[m(y)]$

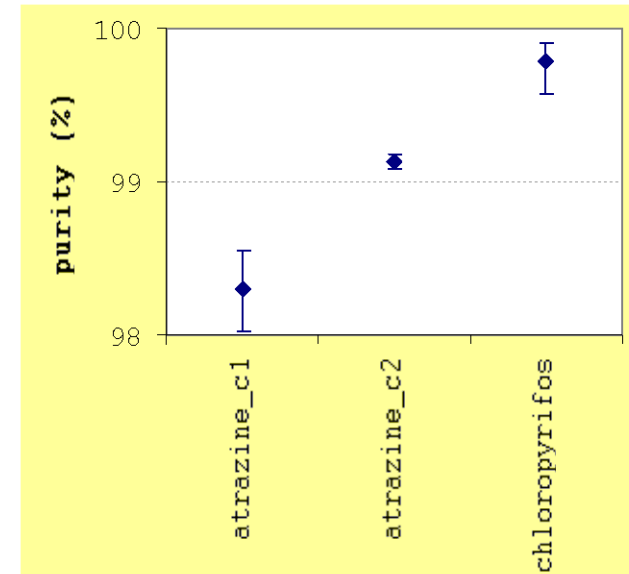
$s_u(x) = m(x) - \exp[m(y) - s(y)]$

$s_o(x) = m(x) - \exp[m(y) + s(y)]$

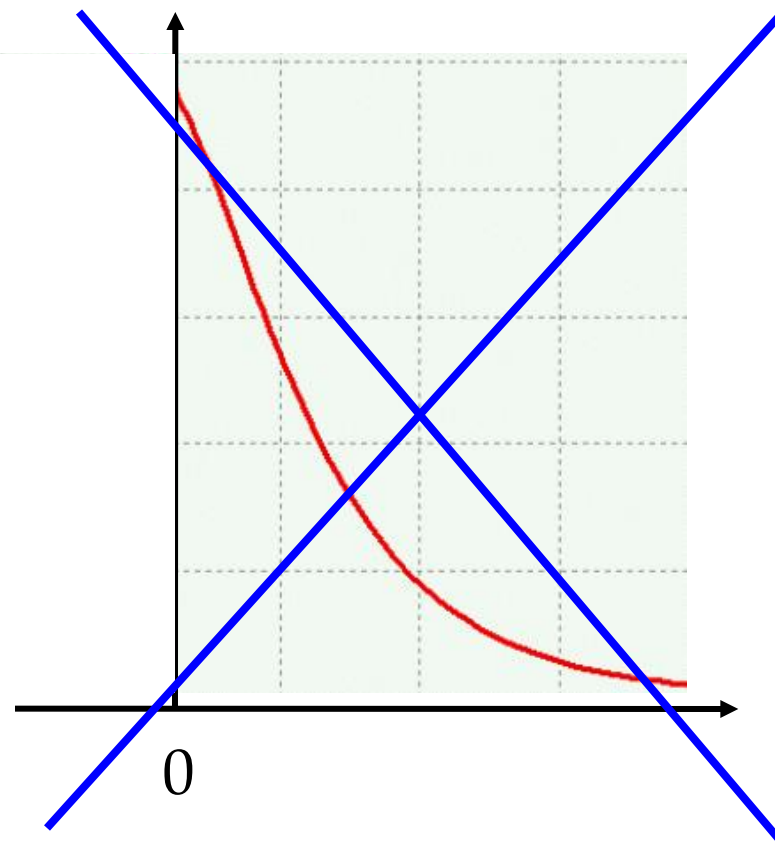
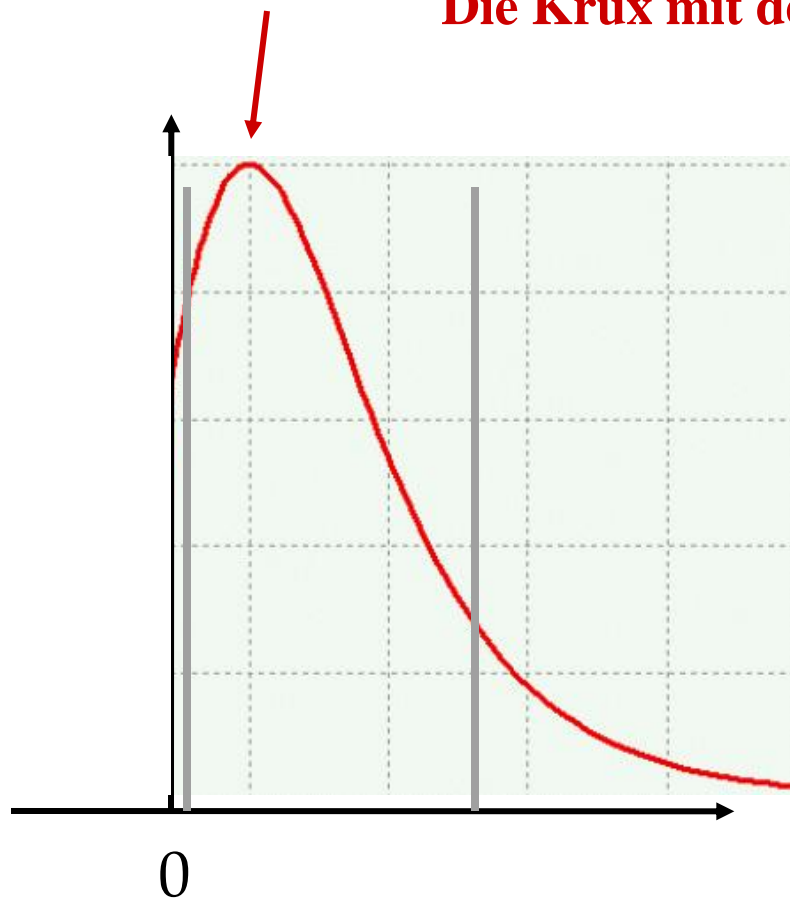
✓ Lognormalverteilung verschoben

wie oben, jedoch $y = \ln(x + \alpha)$

mit Rücktransformation $m(x) = \exp[m(y)] - \alpha$



Die Krux mit dem Nullpunkt (Truncation)



- ✓ Wert = Modus der Verteilung (nicht Mittelwert)
- ✓ $2 s = t_2 - t_1$ mit $t_1 \geq 0$ und $\Phi(t_2 : t_1) = 0.67$

Die Krux mit dem Nullpunkt (EURACHEM Guide 3. Ed. D)

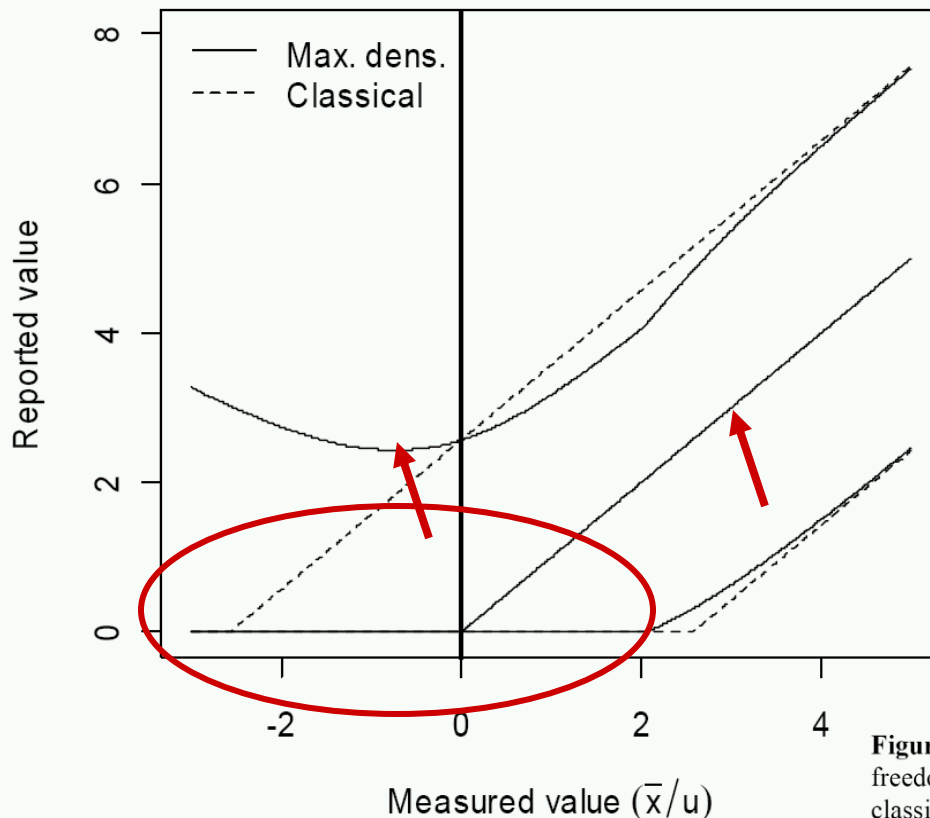


Figure 4. Bayesian maximum density interval (solid lines) for 5 degrees of freedom as a function of \bar{x} . The dashed line shows the corresponding classical interval.

- F.4 Using "less than" or "greater than" in reporting (refers to IUPAC recommendations)
- F.5 Expanded uncertainty intervals near zero: Classical approach (recommends CI truncation, and mean value shift towards zero - even from < 0 locations \rightarrow ???)
- F.6 Expanded uncertainty intervals near zero: Bayesian approach (truncation and shortest interval containing the required fraction of the distribution)

Das Kombinieren zensierter und echter Daten (1)

lab	average	uncertainty
2/I-NF	0.0455	0.00281736
10/I-NF	0.06999838	0.00313639
11/I	0.07698333	0.00905564
3/I	0.10983333	0.00140403
10/IMS	0.31833333	0.00872714
4/1@	0.58804	0.05595223
8/A	<0.5	
12/EA	<0.5	
1/A	<1	
13/IMS	<1	

Ni in PbCa-Legierung
("Batterie-Blei") in ppm

maximum-likelihood approach

$$f_c = \prod_i f_i(x_i - m, s_i) \cdot \prod_k f_k(y_k - m, \alpha_k \cdot d_k) \quad \text{with } y_k < d_k$$

mit untenstehenden Annahmen ist zu minimieren:

$$m, \vec{y} = \arg \min_{m, \vec{y}} \left[\sum_i \frac{(x_i - m)^2}{s_i^2} + \sum_k \frac{(y_k - m)^2}{0.11 \cdot d_k^2} \right]$$

Annahmen:

- ✓ x_i, y_k Gaussian
- ✓ $x_i \rightarrow$ standard uncertainty s_i
- ✓ y_k abhängig von d_k mit $y_k < d_k$
- ✓ Limit: LoQ mit Standardunsicherheit von 33%.
- ✓ "kleiner-als"-Statements ist zu quantifizieren:
 $\max y_k = 0.991 \cdot d_k$ (sinnvoll)
 $\max y_k = d_k$ (praktisch)



Das Kombinieren zensierter und echter Daten (2)

lab	average	uncertainty
2/I-NF	0.0455	0.00281736
10/I-NF	0.06999838	0.00313639
11/I	0.07698333	0.00905564
3/I	0.10983333	0.00140403
10/IMS	0.31833333	0.00872714
4/1Ⓢ	0.58804	0.05595223
8/A	<0.5	
12/EA	<0.5	
1/A	<1	
13/IMS	<1	

**& Unsicherheits-
anpassung,
alle
Daten kompatibel
mit Average**

lab	average	uncertainty
2/I-NF	0.0455	0.02482284
10/I-NF	0.06999838	0.01257366
11/I	0.07698333	0.00908118
3/I	0.10983333	0.0149
10/IMS	0.31833333	0.12
4/1Ⓢ	0.58804	0.26
8/A	0.08010588	0.165
12/EA	0.08010588	0.165
1/A	0.08010588	0.33
13/IMS	0.08010588	0.33

Ni in PbCa-Legierung
("Batterie-Blei") in ppm

$$m = 0.0801$$

$$u(m) = 0.0064$$

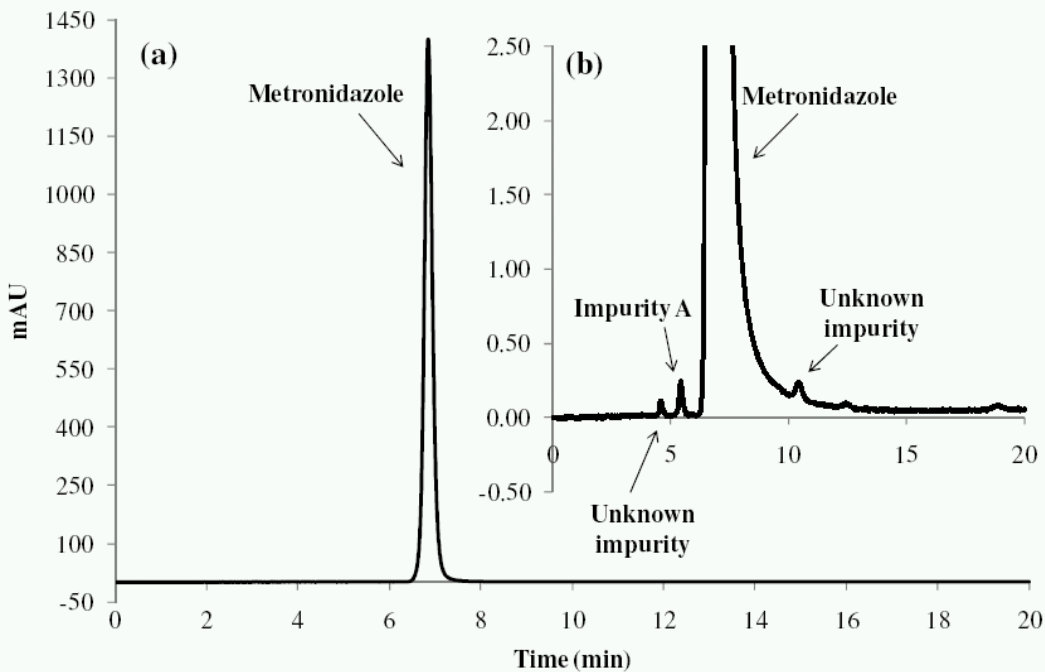
das ergibt (in iterativer Prozedur)

$$m = \frac{\sum_i \frac{x_i}{s_i^2} + \sum_{k=1}^K \frac{0.991 \cdot d_k}{0.11 \cdot d_k^2}}{\sum_i \frac{1}{s_i^2} + \sum_k \frac{1}{0.11 \cdot d_k^2}} \cdot \left[1 - \frac{\sum_{k=1}^{k_1} \frac{1}{0.11 \cdot d_k^2}}{\sum_i \frac{1}{s_i^2} + \sum_k \frac{1}{0.11 \cdot d_k^2}} \right]^{-1}$$

$$u^2(m) = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{s_i^2} + \sum_k \frac{1}{0.11 \cdot d_k^2}}$$



Reinheit nach der 100%-Methode (1)



$$1 = \sum_i w_i = \sum_i f_i \cdot s_i$$

$$1 = \sum_i x_i = \sum_i f_i \cdot s_i$$

$$\forall f_i = f \rightarrow 1 = f \cdot \sum_i s_i \rightarrow f = \frac{1}{\sum_i s_i}$$

$$w_i = \frac{s_i}{\sum_i s_i} \quad \text{OR} \quad x_i = \frac{s_i}{\sum_i s_i}$$

Reinheit nach der 100%-Methode (2)

	analytes					
substances	1	2	.	.	.	N
1	s(1:1)	s(2:1)	.	.	.	s(N:1)
2	s(1:2)	s(2:2)	.	.	.	s(N:2)
.
.	.	.	.	s(k:k)	.	.
.
N	s(1:N)	s(2:N)	.	.	.	s(N:N)



$$1 = \sum_i w_i = \sum_i f_i \cdot s_i$$

$$1 = \sum_i x_i = \sum_i f_i \cdot s_i$$

$$\vec{f}^T = \{f_1, \dots, f_N\}$$

$$\vec{e} \text{ unitary vector } \vec{e}^T = \{1, \dots, 1\}$$

$$SM \cdot \vec{f} = \vec{e}$$

Solution:
$$\vec{f} = SM^{-1} \cdot \vec{e}$$

$$x(i:k) = f_i \cdot s(i:k)$$

Reinheit nach der Kalibriermethode (1)



Component	Concentration (weight)
Ethylene	4,00 %(g/g)
1-Hexene	1,00 %(g/g)
2-Ethyl-1-Butene	20 (mg/kg)
2,2-Dimethyl-Pentane	20 (mg/kg)
3-Methyl-1-Pentene	20 (mg/kg)
3-Methyl-2-Pentene	20 (mg/kg)
cis-3-Methyl-2-Pentene	20 (mg/kg)
cis-2-Hexene	20 (mg/kg)
cis-3-Hexene	20 (mg/kg)
trans-3-Hexene	20 (mg/kg)
trans-2-Hexene	20 (mg/kg)
n-Hexane	20 (mg/kg)
n-Heptane	20 (mg/kg)
Hydrogen	Balance

Reinheit nach der Kalibriermethode (2)



SIGMA-ALDRICH®

We apologize for the inconvenience.

The Certificate of Analysis you requested is not currently available on-line. There are several reasons this may have occurred:

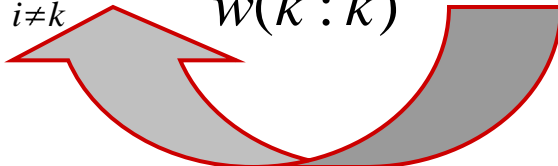


Dean's Switch



Reinheit nach der Kalibriermethode (3)

$$w(k:k) = c - \sum_{i \neq k}^N w(i:k)$$

$$w'_{i \neq k}(i:k) = \frac{w'(k:k)}{w(k:k)} \cdot w(i:k)$$


	analytes					
subst:	1	2	.	.	.	<i>N</i>
1	x	x	x	x	x	x
2	x	x	0	x	x	x
.	0	x	x	x	x	x
.	0	x	x	x	x	x
.	x	0	x	x	x	x
<i>N</i>	x	x	0	x	x	x

	analytes									
subst:	1	2	.	.	.	<i>M</i>	.	.	.	<i>2(M-1)</i>
1	x	x	x	x	x	x	0	0	0	0
2	0	x	0	0	0	0	x	0	x	0
.	0	0	x	0	0	0	0	x	0	x
.	0	0	0	x	0	0	x	x	0	x
.	0	0	0	0	x	0	0	x	x	x
<i>M</i>	0	0	0	0	0	x	0	0	x	x

special situations considered

Reinheit nach der Kalibriermethode (4)

liquid mixture in 1-hexene balance

	Unc. Concentration (wt%)	Correct concentration (wt%)	Deviation (Rel%)
3-Methyl-1-Pentene	0,040	0,061	52,5%
n-Hexane	0,240	0,324	35,0%
cis-2-Hexene	0,097	0,109	12,4%
Trans-3-Methyl-2-Pentene	0,040	0,740	1750,0%
cis-3-Hexene	0,040	0,045	12,5%
cis-3-methyl-2-Pentene	0,040	0,170	325,0%
1-Hexene	Balance		

Schlußfolgerung(en)

- Messunsicherheitsangaben an physikalischen Grenzen sind grundsätzlich asymmetrisch. Dies lässt sich im Routinebetrieb nicht immer einfach behandeln. Hersteller von Kalibriersubstanzen und/oder ZRM sollten diesen Umstand jedoch zwingend berücksichtigen.
- Es existieren verschiedene Ansätze zur (statistischen) Behandlung von Messwerten an physikalischen Grenzen (Truncation, Lognormal-Verteilung) wie auch zur Kombination mit "echten" Werten, sowohl für Assay- als auch Massenbilanz-Methoden.
- Metrologische Anwendungen (bspw. Herstellung von Kalibranten) sollten die - allerdings aufwendige - Kalibriermethode verwenden.

Danke für die Aufmerksamkeit!

