



**DAkkS, PTB und BAM
Berechnung der Messunsicherheit
Empfehlungen für die Praxis**



**Auswertung der Messunsicherheit
von Analyseergebnissen**

**Manfred Golze
manfred.golze@bam.de**

Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)

GUM - Konzept

Grundprinzipien, z.B.

- Korrekturen hinsichtlich bekannter systematischer Abweichungen,
- Alle Komponenten als Standardunsicherheiten
- Gleichbehandlung aller Komponenten

Ermittlungsverfahren:

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$u(y) = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1} \cdot u(x_1)\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_n} \cdot u(x_n)\right)^2}$$

Prüfergebnisse und ihre Unsicherheit

Messgröße: Länge



Messgröße: Zeit



Chemische Analytik: Beispiel (I)

Typische Messgleichung bei einer spektrometrischen Bestimmung:

$$\beta_x = \frac{I_x \cdot \beta_{ref} \cdot R}{I_{ref}}$$

β_x : unbekannter Analytgehalt in der Probe

β_{ref} : Analytgehalt in der Referenzlösung

I_x : Intensität des Analyten in der Probelösung

I_{ref} : Intensität des Analyten in der Referenzlösung

R: Reinheitsgrad des Analyten in der Referenzprobe

Quelle: E DIN 32632-1:2011

Chemische Analytik: Beispiel (II)

Nach dem Gesetz der Fortpflanzung der Messunsicherheiten ergibt sich in diesem Fall:

$$u_{rel}(\beta_x) = \sqrt{u_{rel}^2(I_x) + u_{rel}^2(\beta_{ref}) + u_{rel}^2(R) + u_{rel}^2(I_{ref})}$$

β_x : unbekannter Analytgehalt in der Probe

β_{ref} : Analytgehalt in der Referenzlösung

I_x : Intensität des Analyten in der Probelösung

I_{ref} : Intensität des Analyten in der Referenzlösung

R: Reinheitsgrad des Analyten in der Referenzprobe

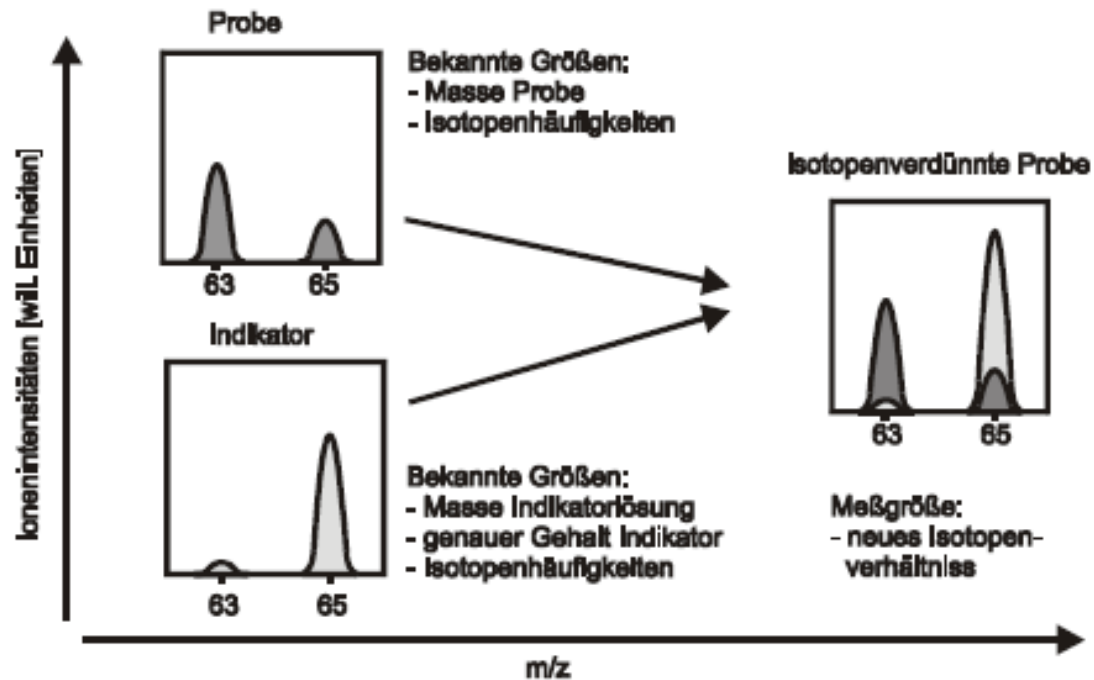


Vergleich: „Theorie“ und Experiment

Beispiel:

Isotopenverdünnungsmassenspektroskopie (IDMS)

Prinzip



Vergleich: „Theorie“ und Experiment

Beispiel:

Isotopenverdünnungsmassenspektroskopie



$$c_{\text{Pr}} = \frac{M_{\text{Pr}} \cdot m_{\text{I}}}{a_{\text{Pr},b} \cdot M_b \cdot m_{\text{Pr}}} \cdot c_{\text{I},b} \cdot \left(\frac{R_{\text{I}} - R_{\text{M}}}{R_{\text{M}} - R_{\text{Pr}}} \right)$$

c_{Pr} : unbekannte Konzentration des Analyten in der Probe

$c_{\text{I},b}$: Konzentration des Isotops b in der Indikatorlösung

M_{Pr}, M_b : Molmassen des Analyten in der Probe bzw. des Isotops b

$m_{\text{I}}, m_{\text{Pr}}$: Einwaagen von Indikatorlösung bzw. Probelösung

$a_{\text{Pr},b}$: Isotopenhäufigkeit von b in der Probe

$R_{\text{I}}, R_{\text{Pr}}, R_{\text{M}}$: Isotopenverhältnisse a/b in der Indikatorlösung, der Probe bzw. der Mischung

Vergleich: „Theorie“ und Experiment



Beispiel: Pb-Gehalt in Muschelfleisch mittels IDMS
(M. Feinberg et. al., Accred Qual Assur (2002),
403-408)

MU Abschätzung aus der Messgleichung: $u_c = 0,033 \text{ mg kg}^{-1}$

Laborinterne Vergleichsstandardabweichung (n=6): $s_R = 0,087 \text{ mg kg}^{-1}$

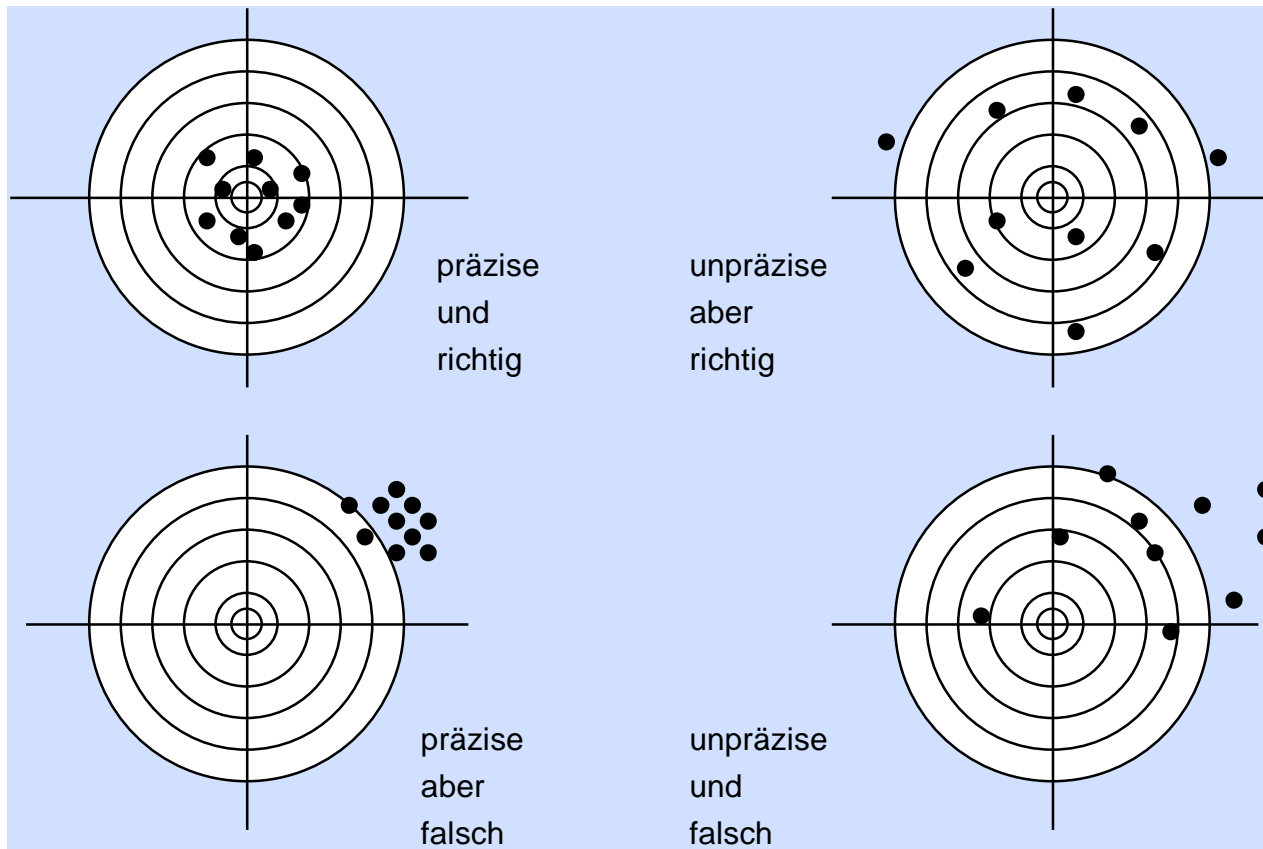
Beispiel: Cd-Gehalt in Klärschlamm
(Measurement uncertainty revisited: Alternative
approaches to uncertainty evaluation, EUROLAB
Technical Report 1/2007)

MU Abschätzung aus der Messgleichung: $u_c = 0,017 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$

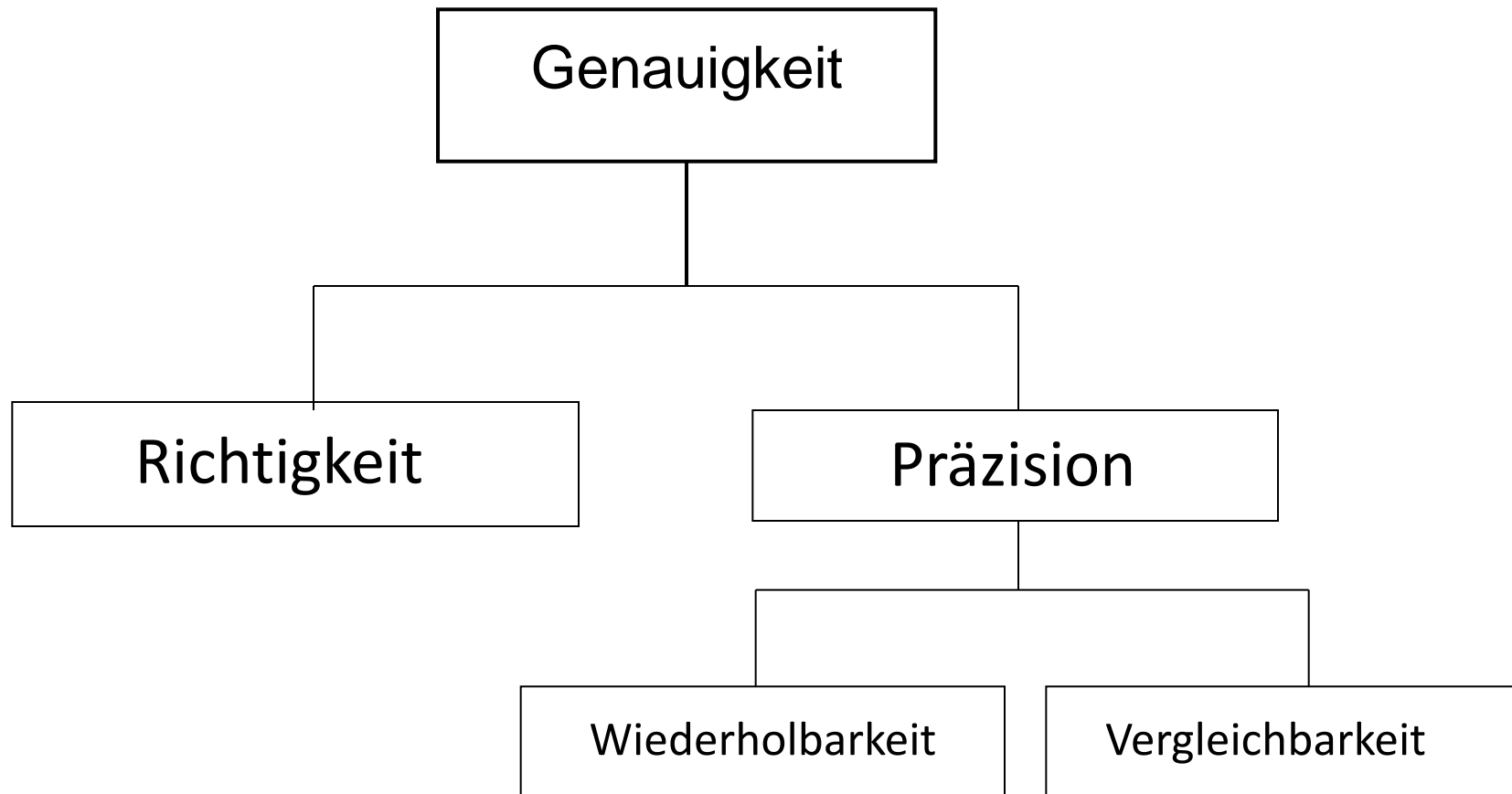
Laborinterne Vergleichsstandardabweichung (n=5): $s_R = 0,041 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$

Begriffe

Genauigkeit = Richtigkeit + Präzision



Begriffe



Begriffe

Wiederholbedingungen

Messungen an ähnlichen
Objekten mit

- demselben Messverfahren,
- demselben Operateur,
- demselben Messsystem,
- unter denselben
Messbedingungen,
- im selben Labor,
- innerhalb kurzer Zeit

Vergleichsbedingungen

Messungen an ähnlichen
Objekten mit

- event. verschiedenen
Messverfahren,
- verschiedenen Operateuren,
- verschiedenen Messsystemen,
- In verschiedenen Laboratorien

Zwischenbedingungen

VIM 3:

Wiederholbedingungen **Vergleichsbedingungen** **erweiterte Vergleichsbed.**

MU-Ermittlung – empirischer Ansatz

(Laborinterne)

Vergleichspräzision u_{Rw}

- Aus stabilen Kontrollproben für den gesamten analytischen Prozess
- Aus synthetischen Kontrollproben + Zusatzinformation, z.B. aus Spannweitenregelkarten

Verfahrens- und Laborbias

u_{bias}

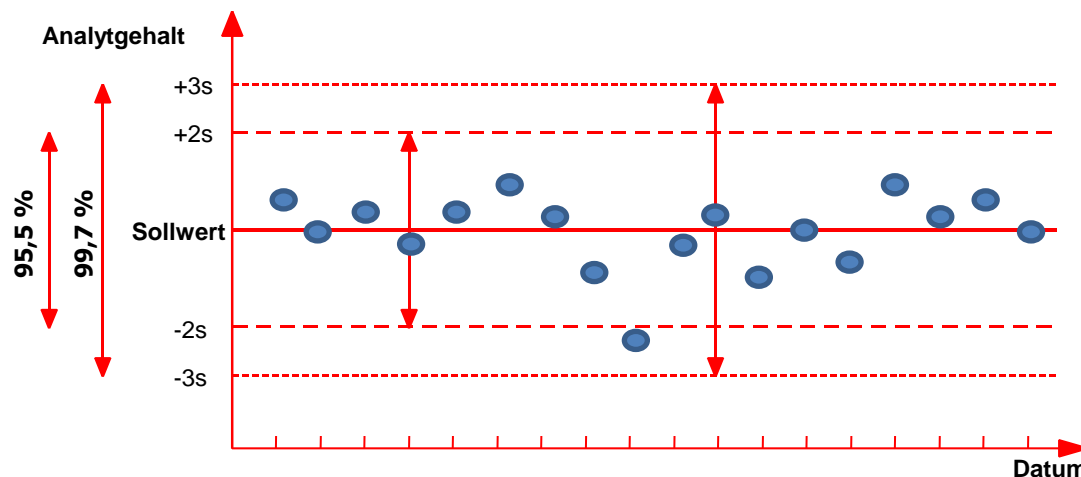
- Geeignetes Referenzmaterial (Matrix, Konzentration)
- Ringversuchsergebnisse ($n \geq 6$)

$$u_c = \sqrt{u_{Rw}^2 + u_{bias}^2}$$

(Laborinterne) Vergleichspräzision u_{RW}

Aus stabilen Kontrollproben für den gesamten analytischen Prozess

Messungen an der Kontrollprobe unter laborinternen Vergleichsbedingungen

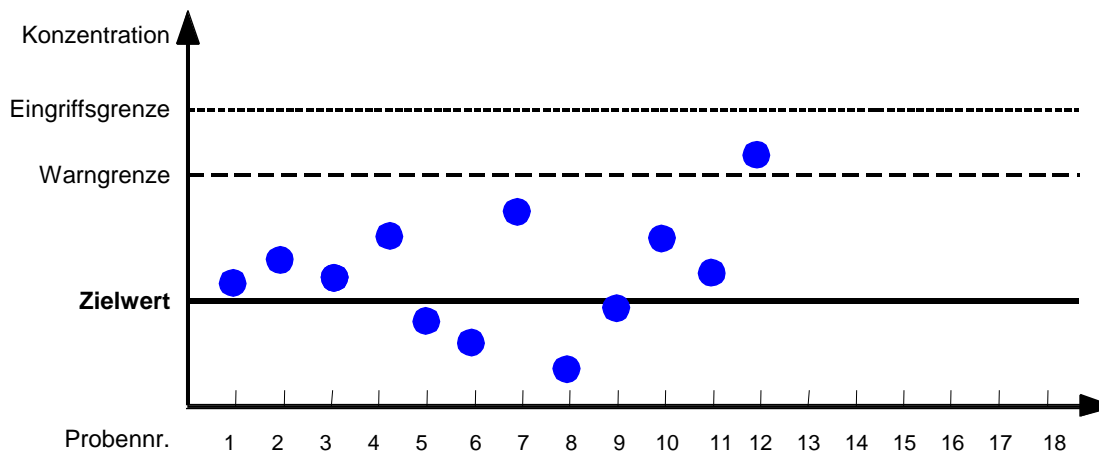


$$u_{RW} = s_{RW}$$

(Laborinterne) Vergleichspräzision u_{Rw}

Aus synthetischen Kontrollproben + Zusatzinformation, z.B. aus Spannweitenregelkarten

Zusätzlich zu den Messungen an der Kontrollprobe unter laborinternen Vergleichsbedingungen werden die Messungen an den unbekanntem Proben jeweils zweimal durchgeführt und die Differenz in eine Spannweitenregelkarte eingetragen.



$$d_i = |x_{i,1} - x_{i,2}|$$

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n}$$

$$u_{r,range} = \frac{\bar{d}}{1.128}$$

$$u_{Rw} = \sqrt{u_{Rw,Standard}^2 + u_{r,range}^2}$$

Verfahrens- und Laborbias u_{bias}

Geeignete(s) Referenzmaterial(ien) (Matrix, Konzentration)

Wegen möglicher Matrix- und Konzentrationsabhängigkeit des Bias ist es vorteilhaft, wenn man (jeweils $n \geq 6$) Messungen an n_r verschiedenen RM unter laborinternen Vergleichsbedingungen durchführt.

n_r RM:

$$bias_i = \frac{\sum_j x_{i,j}}{n_j} - x_{C_{ref},i}$$

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum_i (bias_i)^2}{n_r}}$$

$$u_{C_{ref}} = \frac{\sum_i u_{C_{ref},i}}{n_r}$$

$$u_{bias} = \sqrt{u_{C_{ref}}^2 + RMS_{bias}^2}$$

nur 1 RM:

$$u_{bias} = \sqrt{bias^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u_{C_{ref}}^2}$$

s_{bias} : Standardabweichung der Messwerte des RM

n : Zahl der Biasmessungen an dem RM

Verfahrens- und Laborbias u_{bias}

Teilnahme an Ringversuchen ($n \geq 6$)

$$d_i = x_i - x_{C_{ref},i}$$

$$RMS_d = \sqrt{\frac{\sum_i d_i^2}{n}}$$

$$u_{C_{ref}} = \frac{\sum_i u_{C_{ref},i}}{n}$$

$$u_{bias} = \sqrt{RMS_d^2 + u_{C_{ref}}^2}$$

Falls die Unsicherheit des zugewiesenen Wertes vom RV-Veranstalter nicht explizit angegeben wird, kann sie berechnet werden nach:

Zugewiesener Wert ist Mittelwert:

$$u_{C_{ref},i} = \frac{s_{R,i}}{\sqrt{n_{p,i}}}$$

Zugewiesener Wert ist Median oder robuster Mittelwert:

$$u_{C_{ref},i} = 1,25 \cdot \frac{s_{R,i}}{\sqrt{n_{p,i}}}$$

$s_{R,i}$: Vergleichsstandardabweichung im i-ten RV, $n_{p,i}$: Zahl der Teilnehmer im i-ten RV

Beispiel: PCB in Sedimenten

1. Bestimmung der Messgröße
Summe von 7 PCBs in Sedimenten durch Extraktion und GC-MS
2. Bestimmung der laborinternen Vergleichspräzision u_{RW}
Kontrollkarte mit einem ZRM, $s_{RW} = 8\%$
Kontrollanalysen beinhalten alle Analysenschritte bis auf die Trocknung der Probe, die keinen relevanten Beitrag zur MU liefert.
3. Bestimmung des Methoden- und Laborbias u_{bias}
ZRM: $152 \pm 14 \mu\text{g/kg}$ $u_{Cref} = 14/2 = 7 \mu\text{g/kg} \cong 4,7 \%$
Kontrollkarte: Mittelwert $144 \mu\text{g/kg}$
 $\text{bias} = 144 - 152 = -8 \mu\text{g/kg} \cong 5,3 \%$
 $s_{bias} = 8\% (n=22)$

Quelle: Nordtest TR 537

Beispiel: PCB in Sedimenten

4. Umwandlung in Standardunsicherheiten

$$u_{Rw} = 8\%$$

$$u_{bias} = \sqrt{bias^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2} + u_{C_{ref}}^2$$

$$u_{bias} = \sqrt{5,3^2 + \left(\frac{8}{\sqrt{22}}\right)^2} + 4,7^2 = 7,29\%$$

5. Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit u_c

$$u_c = \sqrt{u_{Rw}^2 + u_{bias}^2} = \sqrt{8^2 + 7,29^2} = 10,8\%$$

6. Berechnung der erweiterten Unsicherheit

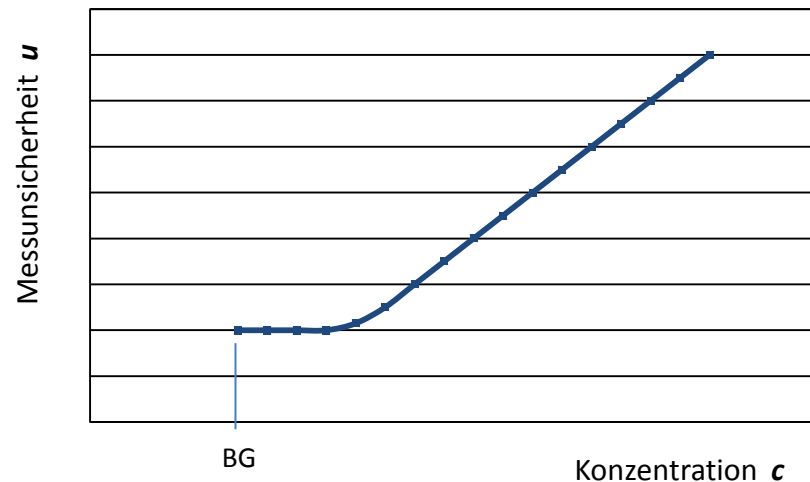
$$U = 2 u_c = 22\%$$

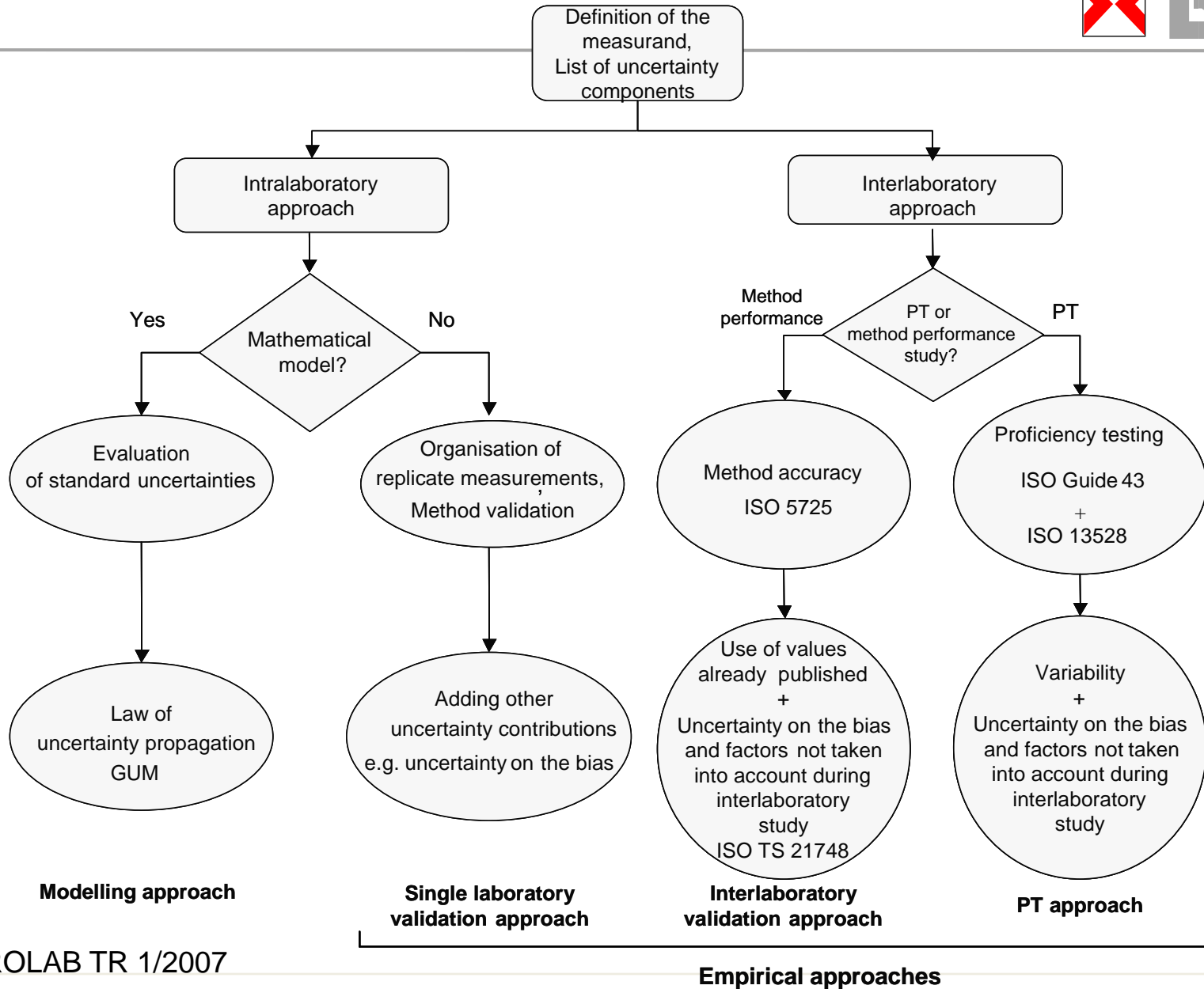
Zu beachten



Die experimentellen Bedingungen bei der Ermittlung von u_{Rw} und u_{bias} müssen möglichst gut den Gegebenheiten bei den in Frage stehenden Analysen entsprechen, z. B. hinsichtlich Konzentration des Analyten und der Matrix.

Messunsicherheit in Abhängigkeit der Konzentration





Vor- und Nachteile der beiden Ansätze

Modellansatz („GUM“)

Vorteile

- Übersicht über die Beiträge einzelner Unsicherheitskomponenten,
- Berechnung der MU für einzelne Messergebnisse.

Nachteile

- Problem, ein vollständiges math. Modell aufzustellen.

Empirischer Ansatz

Vorteile

- Ggf. vollständige Erfassung aller Unsicherheitskomponenten,
- Nutzung experimenteller Daten.

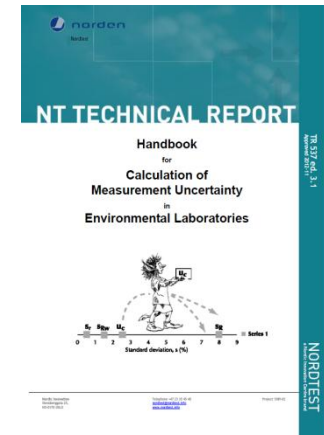
Nachteile

- „Black-box“, d.h. keine Kenntnisse über einzelne Unsicherheitskomponenten,
- Berechnung einer „Verfahrensunsicherheit“

Optimal wäre Anwendung und Vergleich beider Ansätze

Literatur

Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories, Nordtest Report TR 537, Version 3.1, 2012, www.nordtest.info



DIN ISO 11352:2013, Wasserbeschaffenheit – Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten

ISO 21748:2010, Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation

EUROLAB Technical Report 1/2007 „Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluations“, www.eurolab.org

Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, EURACHEM / CITAC Guide, 3rd edition, 2012, www.eurachem.org



Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!