

# **DAP-TM 18**

---

## **Ermittlung und Angabe der Messunsicherheit nach Forderungen der ISO IEC 17025**

## **Ermittlung und Angabe der Messunsicherheit nach Forderungen der ISO IEC 17025**

Stand Dezember 2001

### **Inhalt**

**Einleitung**

- 1. Teilbereiche von Unsicherheitskomponenten**
- 2. Ermittlung von Teilbereichen der Messunsicherheit im Prüfverfahren**

**Literatur**

## Ermittlung und Angabe der Messunsicherheit nach Forderungen der ISO IEC 17025

*Bei der Ermittlung der Messunsicherheit auf der Grundlage des "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)" werden Unsicherheitsbeiträge als Typ A oder Typ B ermittelt. Neu an diesem Konzept ist, dass zusätzlich zum bisher erfassten Typ A (Unsicherheiten aufgrund wiederholter Messungen und statistischer Analyse) auch Beiträge des Typ B berücksichtigt werden müssen. Für Typ B-Unsicherheiten werden "andere als statistische Verfahren" eingesetzt. Typ B-Unsicherheiten können z. B. aus Reinheitsangaben von Referenzmaterialien, Genauigkeitsangaben bei Bezugslösungen, Verwendung von Naturkonstanten aber auch durch Schätzungen anderer Unsicherheitsbeiträge ermittelt werden, die für das Messergebnis relevant sind.*

*Alle Unsicherheitsbeiträge werden in Form von Standardabweichungen ausgedrückt und nach GUM als Varianzen in der Regel addiert. Die Wurzel aus der Summe der Gesamtvarianzen ergibt die kombinierte Unsicherheit " $u_C$ ", die mit dem Erweiterungsfaktor  $k$  multipliziert die erweiterte Messunsicherheit " $U$ " ergibt. Dabei ist stets der verwendete Erweiterungsfaktor mit anzugeben. Bei  $K=2$  und einer hinreichend großen Anzahl unabhängiger Einzelmessungen handelt es sich um eine Art Vertrauensbereich in dem mit 95 % iger Sicherheit der Wahre Wert liegt. In einigen Fällen kann es sinnvoll sein, den  $K$ -Faktor größer als 2 zu wählen<sup>8)</sup>.*

Die Messunsicherheit eines Messverfahrens kann zahlreiche Komponenten enthalten. Um eine praxisnahe Hilfestellung zu geben, werden hier verschiedene Aspekte der Messunsicherheitsermittlung abgegrenzt. generell gilt:

Der Aufwand zur Ermittlung der Messunsicherheit richtet sich in erster Linie nach der erforderlichen Präzision der Analysenaufgabe.  $\Rightarrow$  "fit for purpose"

Diese Vorüberlegung dominiert den Aufwand, der bei einer Versuchsplanung zu berücksichtigen ist. Es sollten keine zusätzlichen Untersuchungen ausgeführt werden, sondern die Messunsicherheit ist aus den vorhandenen Daten zu ermitteln. Die Erfahrung zeigt, dass eine tolerierbare Gesamtmessunsicherheit oberhalb von 1 % wesentlich weniger Aufwand bei der Ermittlung erfordert, als unterhalb dieser Grenze. Alle Unsicherheitsbeiträge, die aufgrund von Wägeunsicherheiten, Volumenunsicherheiten von Pipetten und Messkolben, Dichteschwankungen, Temperatureffekten und teilweise auch Luftauftriebskorrekturen auftreten können, sind unter normalen Analysenbedingungen im Bereich von 0,1 – 0,5% angesiedelt und können daher häufig bei höherer Gesamtunsicherheit (Homogenität des Probenmaterials, komplexe Probenvorbereitungsschritte, Stabilität des Messgerätes, Kalibrierung, usw.) vernachlässigt werden.

Die systematische Zusammenstellung aller möglichen Fehlerquellen (z. B. nach Anlage 1) eines Analysenverfahrens bildet die Grundlage der Ermittlung relevanter Unsicherheitsbeiträge sowie die Entscheidung über ihre Berücksichtigung. Nicht relevante Unsicherheitsbeiträge können vernachlässigt werden.

### 1. Teilbereiche von Unsicherheitskomponenten

Wesentliche Unsicherheitsbeiträge können grob gegliedert aus folgenden Teilbereichen stammen:

- A) Probennahme aus der Gesamtheit des Prüfobjektes zur Herstellung einer Laborprobe
- B) Ggf. Probenvorbehandlung zur Homogenisierung der Laborprobe
- C) Entnahme einer Analysenportion als repräsentative Teilprobe von B
- D) Anwendung aller Schritte des Bestimmungsverfahrens, einschließlich Kalibrierung und Berechnung der Probengehalte unter Berücksichtigung von QS-Maßnahmen.

Bei der Ermittlung der Messunsicherheit sind Beiträge für die Teilbereiche A bis D - je nach Anforderungen der Analysenaufgabe - getrennt zu betrachten.

Die Ermittlung von Beiträgen aus der Probennahme im Teilbereich A ist nur möglich, wenn konkrete Messdaten vorliegen, z. B. eine für das zu beprobende Gut repräsentative Anzahl unabhängiger Laborproben, die einzeln bestimmt werden müssen und eine Streuung der Probenahme ergeben. In der Praxis fehlen diese Angaben häufig. Daher können Unsicherheiten aus der Probennahme nur in wenigen Fällen in die Gesamtunsicherheit des Messergebnisses einbezogen werden.

Häufig reduziert sich die Erhebung der Messunsicherheiten im Labor auf die Teilbereiche B bis D, d. h. es wird nur die analytische Messunsicherheit in Verbindung mit der Analytverteilung in der Laborprobe ermittelt. Vielfach sind große Unsicherheitsbeiträge gerade bei Feststoffen in den Teilbereichen B bis C zu ermitteln. Die inhomogene Verteilung des Analyten in der Laborprobe hat zur Folge, dass Streuungen der Analytgehalte nach Messungen der Analysenportionen vielen Fällen dominierend bei den Unsicherheitsbeiträgen sind. Je nach Präzision des Analysenverfahrens kann der Unsicherheitsbeitrag hinsichtlich der Inhomogenität auch getrennt ermittelt werden. Nach allgemeiner Laborpraxis wird diese Komponente aber nicht getrennt ermittelt, sondern fließt in die Standardabweichung ein, die bei wiederholten Messungen unabhängiger Analysenportionen ermittelt wird.

Dem in vielen Fällen vernachlässigten Schritt B kommt besondere Bedeutung zu, wenn kleine Einwagen verwendet werden, wie es bei modernen, empfindlichen instrumentellen Methoden zunehmend üblich ist. In Zusammenhang mit vermuteten inhomogenen Probenmaterialien sind Mehrfachbestimmungen unerlässlich.

Alle folgenden Betrachtungen zur Messunsicherheit beziehen sich auf Messungen, die mit der Analysenportion unter Anwendung eines konkreten Prüfverfahrens ermittelt werden: Teilschritte C bis D.

## **2. Ermittlung von Teilbereichen der Messunsicherheit im Prüfverfahren**

Bei der Ermittlung von Unsicherheitsbeiträgen zur Messunsicherheit ist zu unterscheiden zwischen Beiträgen, die bei der Validierung des Prüfverfahrens bereits ermittelt wurden (Präzision, Richtigkeit und Rückführbarkeit) und denen, die bei der Messung der Probe zusätzlich auftreten.

### **2.1 Validierung des Prüfverfahrens**

Bereits bei der Validierung von Prüfverfahren werden folgende Komponenten berücksichtigt:

a) ohne Beitrag zur Messunsicherheit:

- Anwendungsbereich: Art der mit dem Prüfverfahren messbaren Prüfobjekte
- Messbereich: obere und untere Anwendungsgrenze

b) mit Beiträgen zur Messunsicherheit Typ A <sup>1)</sup>:

- *Unsicherheiten der Wägung*
- *Unsicherheiten der Volumenmessung*
- *Verdünnungsschritte (Kalibrierung von Pipetten, insb. Kolbenhubpipetten, Messkolben)*
- *Präzision der Analysenfunktion mit zufälligen Messunsicherheiten:*
- *Präzision des Messsignals der Probenlösung (in Abhängigkeit von der Analytkonzentration, der Verfahrensschritte, Homogenität der Probe)*

*mit anderen Unsicherheiten Typ B <sup>2)</sup>:*

- Stöchiometrie der Kalibriersubstanzen
- Feuchtegehalte
- Unsicherheiten von Kalibrierlösungen
- Nichtlinearität der Kalibrierfunktion
- Spezifität des Messsignals
- physikalische Interferenzen des Messsignals
- chemische Interferenzen des Messsignals
- Untergrundkorrekturen
- Drift des Messsignals, Lang- und Kurzzeitstabilität
- Kontaminationen (Blindwerte)
- Verluste der Analyten (Wiederfindungsraten)
- Änderung der Steigung der Kalibrierkurve

Zufällige Unsicherheiten gehen in die Präzision der Analysenfunktion direkt ein und sind nicht korrigierbar.

Die Ermittlung systematischer Abweichungen erfolgt in erster Linie durch Vergleich mit zertifizierten Referenzmaterialien mit möglichst ähnlicher Zusammensetzung wie die des Probenmaterials, der Anwendung des Standard-Additionsverfahrens oder der Ermittlung von Wiederfindungsraten. Systematische Abweichungen (Fehler) sollten durch Optimierung des Analysenverfahrens soweit als möglich korrigiert werden, z. B. durch Verwendung geeigneter, definierter Kalibriersubstanzen (zertifiziert), Einsatz des Eingabelungsverfahrens zur Ermittlung der Kalibrierfunktion, chemische Abtrennung des Analyten, Maskierung von störenden Matrixkomponenten, Vermeidung von Kontaminationen/Verlusten, Anpassung der Matrix in den Kalibrierlösungen, Verwendung interner Standards, usw. Sind Abweichungen hinreichend genau zu quantifizieren, werden sie rechnerisch korrigiert.

Verbleibende systematische Unsicherheiten werden als **Typ B** abgeschätzt und in die Gesamtunsicherheit einbezogen.

Im Idealfall ist ein gut entwickeltes Prüfverfahren, das hinreichend validiert ist, frei von systematischen Fehlern und die Genauigkeit des Verfahrens wird dann nur noch durch zufällige Beiträge, wie z. B. die Unsicherheit der Analysenfunktion, der Anwendung der chemischen Verfahrensschritte und durch das Probenmaterial selbst bestimmt.

Um einen Überblick über die möglichen Unsicherheitsquellen des Prüfverfahrens zu erhalten, hat sich eine Auflistung aller in Frage kommenden Unsicherheitsbeiträge bewährt (siehe Muster Anlage 1). Welche Fehlerquellen von Bedeutung sind, ist bereits im Merkblatt "Validierung von Prüfverfahren" DAP-SK-Chemie, "Quantifying Uncertainty in Analytical Chemistry, QUAM: 2000.P1, EURACHEM/CITAC Guide 12/2000, "Unsicherheit von Prüfergebnissen (Ergebnisunsicherheit)" DAR EM 22, "Angabe der Unsicherheit in der quantitativen Prüfung" DAR-EM 25 und anderen Veröffentlichungen ausführlich beschrieben. Unsicherheitsbeiträge, die kleiner als 20 % der höchsten Unsicherheitsbeiträge sind, können ggf. vernachlässigt werden.

## 2.2 Unsicherheitsermittlung nach Messung der Analysenprobe

Die Unsicherheitsermittlung erfolgt auf der Grundlage der im Labor ermittelten Meßergebnisse. Im einfachsten Fall, ohne Typ B-Anteile, ist das die einfache Standardabweichung der Wiederholungsmessungen von Analysenportionen aus der/den Laborprobe(n). Die Angabe erfolgt als "Standardunsicherheit  $u$  mit einfacher Standardabweichung  $1s$  ohne Berücksichtigung von Typ-B Unsicherheiten. Bei vielen Feststoffen kann dies der Hauptbeitrag der Gesamtunsicherheit sein, da hier der Teilbereich B - C hinsichtlich der Homogenität erfasst wird. Weitere Unsicherheiten können auf der Grundlage von Validierungsdaten (2.1) und bereits ausgeführter QS-Maßnahmen, z. B. der Auswertung von Qualitätskontrollkarten, ermittelt werden. Falls weitere Unsicherheitsquellen systematischer, nicht korrigierbarer Natur bekannt sind, werden diese nach GUM als Standardabweichungen berechnet und folgendermaßen zusammengefasst:

$u_C = \text{Wurzel}[(s_1^2/n_1 + s_2^2 + s_3^2 + \dots + s_n)]$ , **kombinierte Messunsicherheit  $u_C$**   
und mit Erweiterungsfaktor  $k = 2$

$U = 2 u_C$ , **erweiterte Messunsicherheit  $U$**

$s_1$ : Standardabweichung des Mittelwertes unabhängiger Messungen mit

$n_1$ : Anzahl der unabhängigen Messwerte

$s_2 - s_n$  ermittelte oder geschätzte Standardabweichungen

Angabe des Ergebnisses: z. B.

**Kupferbestimmung in einer Bodenprobe:**

**Kupfergehalt**  $w(\text{Cu}) = 3,4$

$u = 0,2 \text{ mg/kg}$

( $u$  ist die Standardunsicherheit mit einfacher Standardabweichung)

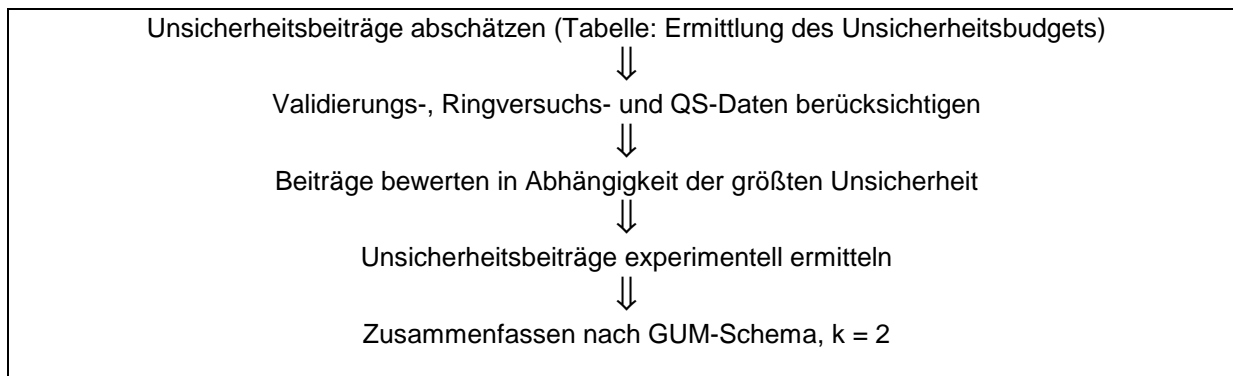
**oder**

**Kupfergehalt**  $w(\text{Cu}) = 3,4 \pm 0,5 \text{ mg/kg}$

(Die angegebene Unsicherheit ist die erweiterte Messunsicherheit  $U$  mit dem Erweiterungsfaktor  $k = 2$  und  $n = 8$ ; mit  $n =$  Anzahl der Einzelmessungen oder Anzahl der Mittelwerte)

Die Quadrate der Standardabweichung (Varianzen) der Unsicherheitsbeiträge, in Abhängigkeit von der Anzahl der Messwerte unabhängiger Messreihen (Division durch Wurzel n) werden mit der Standardabweichung der Analysenfunktion an der Stelle des Probenmesssignals nach obigen Schema zusammengefasst. Gegebenfalls kommen weitere gemessene oder geschätzte Unsicherheitsbeiträge hinzu (2), 7), 8).

Ablaufschema:



Falls eine Gesamtunsicherheit des Prüfverfahrens einschließlich der Probennahme verlangt wird, so ist der Teilbereich der Probennahmeunsicherheit nach obigen Schema mit zu berücksichtigen oder getrennt anzugeben.

Auch mit Hilfe von Messergebnissen eines Labors im Vergleich mit dem Referenzwert (oder Mittelwert) und der angegebenen Streuungen in einem externen Ringversuch können Aussagen über die Messunsicherheit abgeleitet werden.

Literatur:

- 1.) "Validierung von Prüfverfahren", Technische Mitteilung SK-Chemie DAP, 1999
- 2.) "Quantifying Uncertainty in Analytical Chemistry", QUAM:2000.P1, EURACHEM/CITAC Guide, 2<sup>nd</sup> edition, December 2000, <http://www.vtt.fi/ket/eurachem/publications.htm>
- 3.) "Unsicherheit von Prüfergebnissen (Ergebnisunsicherheit)" DAR EM 22, "Angabe der Unsicherheit in der quantitativen Prüfung" DAR-EM 25, <http://www.dar.bam.de/>
- 4.) "Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen", Deutsche Übersetzung des Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, DIN V ENV 13005, Juni 1999, Beuth Verlag
- 5.) "Expressions of the Uncertainty of Measurements in Calibration" (previously EAL-R2) , Dezember 1999, <http://www.european-accreditation.org/>
- 6.) "The Expression of Uncertainty in Quantitative Testing" (previously EAL-G23), EA3/02, August 1996, , <http://www.european-accreditation.org/>
- 7.) DIN 1319- Teil 1 - 4, Grundlagen der Meßtechnik, Teil 4: Auswertung von Messungen; Meßunsicherheit (April 1999)
- 8.) "Praktische Vorgehensweise bei der Ermittlung der Messunsicherheit in chemischen Laboratorien", Siegfried Noack, Vortrag - Erfahrungsaustausch Begutachter des DAP Sektorkomitee Chemie, Berlin, 26.10.2000

