

Erstellt von:	Lars Alpers
Datum der Erstellung:	06.02.2022

Inhalt	Seite
1 Begriffe.....	1
2 Hypothetische Frage zum Einstieg in das Thema:.....	1
2.1 Wo liegt das Problem?	2
3 Wie wird die Messunsicherheit ermittelt.....	2
4 Was ist die Standardabweichung	2
4.1 Wie berechnet man die Standardabweichung:	3
5 Die Messunsicherheit gemäß DIN ISO 11352	3
5.1 Berechnung der Messunsicherheit nach DIN ISO 11352.....	5
5.2 Durchführung in der Praxis.....	5
6 Angabe der Messunsicherheit	8
7 Nutzen der Kenntnis der Messunsicherheit	10
8 Bedingungen an die Messunsicherheit für die Konformitätsbewertung	10
9 Ausblick.....	11

1 Begriffe

Nachweisgrenze:

Niedrigste Analytkonzentration einer Probe, welche mit dem angewendeten Prüfverfahren bei vorgegebener statistischer Sicherheit vom Leerwert unterschieden werden kann.

Bestimmungsgrenze:

Niedrigste Analytkonzentration einer Probe, welche mit dem angewendeten Prüfverfahren bei vorgegebener statistischer Sicherheit und maximal zugelassener relativer Toleranz quantitativ bestimmbar ist.

Messunsicherheit:

Die Unsicherheit eines Prüfergebnisses. Da die DIN EN ISO/IEC 17025 hierfür nicht in Ergebnisunsicherheit und Messunsicherheit unterscheidet, sondern ausschließlich den Begriff Messunsicherheit anwendet, so wird auch im vorliegenden Text nur der Begriff Messunsicherheit hierfür benutzt.

2 Hypothetische Frage zum Einstieg in das Thema:

Dem Labor liegt die folgende Information zu einer Abwasserprobe vor:

- Der ermittelte Zinkgehalt beträgt: 0,9 mg/l
- der anzuwendende Grenzwert beträgt: 1,0 mg/l

Frage für die Konformitätsbewertung: „Ist der Grenzwert eingehalten oder nicht?“

Richtige Antwort: Das können wir nicht entscheiden. Um die Frage abgesichert beantworten zu können benötigen wir Kenntnis über die Unsicherheit des Prüfergebnisses.

Die Praxis: Nach DIN EN ISO/IEC 17025 ist gefordert, dass Labore ihre Entscheidungen zu der Beantwortung dieser Frage in einer „Entscheidungsregel“ dokumentieren müssen. Hierin ist stets auch festzulegen, auf welche Weise die Messunsicherheit des Prüfergebnisses bei der Entscheidung einzubeziehen ist.

Festgelegte Entscheidungsregeln müssen mit den Kunden abgestimmt werden.



2.1 Wo liegt das Problem?

Eine Konformitätsbewertung ohne die Berücksichtigung der Messunsicherheit des Prüfergebnisses birgt die Gefahr einer fehlerhaften Entscheidung. Nehmen wir bei dem oben genannten Beispiel einmal an, dass die Messunsicherheit bei $\pm 0,25$ mg/l liegt und das korrekte Prüfergebnis folglich irgendwo zwischen 0,65 und 1,15 mg/l. Es könnte also ein zweites Labor an derselben Probe auf ein Prüfergebnis von beispielsweise 1,10 mg/l kommen und es besteht somit die Gefahr, dass schlussendlich entschieden wird, dass das tatsächliche Prüfergebnis bei $>1,0$ mg/l liegt. *(Das Labor ist ja nicht Herr darüber, wie eine solche Entscheidung ausfallen wird).*

Streng genommen sollten wir es also grundsätzlich als unzulässig ansehen, die Messunsicherheit bei Konformitätsbewertungen außer Acht zu lassen. Zumindest immer dann, wenn der Kunde uns dieses nicht zuvor ausdrücklich, in nachweisbarer Form, gestattet hat.

In jedem Falle sind akkreditierte Labore gemäß DIN EN ISO/IEC 17025 dazu verpflichtet, die Messunsicherheit der eigenen Prüfergebnisse zu kennen und sie den Kunden in geeigneter Form mitzuteilen!

3 Wie wird die Messunsicherheit ermittelt

Hierauf gibt es keine allgemeingültige Antwort. Für die Ermittlung der Messunsicherheit existieren in der Fachwelt unterschiedliche Vorschriften/Normen, die auf unterschiedliche Sachverhalte zugeschnitten sind und auch – sofern überhaupt vergleichbar – zu mehr oder weniger unterschiedlichen Ergebnissen führen.

Prinzipiell besteht die Messunsicherheit aber aus einem zufälligen Anteil „ u_{RW} “ und einem systematischen Anteil „ u_b “.

Als systematische Messunsicherheit wird die verfahrensbedingte Differenz zwischen dem Prüfergebnis und dem „wahren“ Gehalt der Probe verstanden. Bei der Validierung wird in der Analytik, stellvertretend für den wahren Gehalt, i.d.R. der rückgeführte Nennwert eines zertifizierten Standards angewendet.

Als zufällige Messunsicherheit wird die verfahrensbedingte Streuung der Prüfergebnisse der Probe um ihren Mittelwert verstanden. Bei der Validierung wird diese aus der Streuung der Prüfergebnisse einer repräsentativen Probe ermittelt. Als grundlegende Maßzahl wird hierbei die Standardabweichung zugrunde gelegt (siehe hierzu unten).

Zudem ist in der Analytik grundsätzlich zu unterscheiden, zwischen der Unsicherheit der Probenahme und der Unsicherheit der Probenvorbereitung und Messung einer Probe.

Die Unsicherheit der Probenahme kann bildlich gesprochen als Unterschied zwischen

- der Unsicherheit der Probenvorbereitung und Messung einer Probe und
- der Unsicherheit der Probenvorbereitungen und Messungen vieler Proben

aus ein und derselben Probenahmeaktion betrachtet werden, wobei sicherzustellen ist, dass alle fraglichen Proben als gleichwertig betrachtet werden können.

Sofern das Labor für die Probenahme nicht verantwortlich ist, genügt es allerdings, den Fokus auf die Probenvorbereitung und Messung einer Probe zu richten.

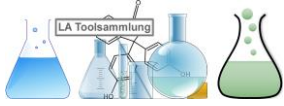
4 Was ist die Standardabweichung

Die Standardabweichung ist ein Maß für die Streuung einer Verteilung von Einzelwerten um den Erwartungswert (z.B. der Mittelwert einer Serie von Prüfergebnissen).

Kann davon ausgegangen werden, dass die Einzelwerte standard-normalverteilt sind (d.h. gemäß der "Gaußschen Normalverteilungskurve") dann entspricht die Standardabweichung genau dem Abstand vom Symmetriezentrum = Maximum = Mittelwert zum Wendepunkt eines Schenkels der zutreffenden Standard-Normalverteilungskurve.

Bei der Standard-Normalverteilung liegen

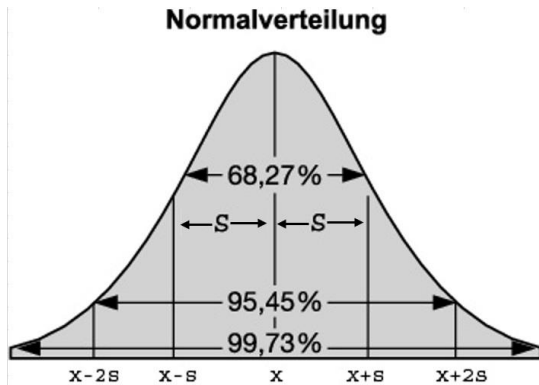
68,3% aller Werte innerhalb des Intervalls Mittelwert \pm Standardabweichung.



95,5% aller Werte innerhalb des Intervalls Mittelwert \pm doppelte Standardabweichung.

99,7% aller Werte innerhalb des Intervalls Mittelwert \pm 3-fache Standardabweichung.

Bild 1, Gaußsche Glockenkurve = Normalverteilungskurve



4.1 Wie berechnet man die Standardabweichung:

Schritte:

- Den Mittelwert der Einzelwerte ermitteln
- Für jeden Einzelwert die Differenz zum Mittelwert ermitteln.
- Diese Differenzen quadrieren und alle quadrierten Werte aufsummieren.
- Diese Summe dann durch die um 1 verminderte Anzahl der Einzelwerte teilen und schließlich daraus die Quadratwurzel ziehen:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

Diese Berechnung kann in der Regel computergestützt ausgeführt werden.

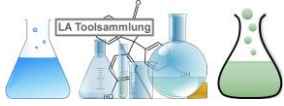
5 Die Messunsicherheit gemäß DIN ISO 11352

Ich habe die DIN ISO 11352 ausgewählt, weil sie recht gut auf unterschiedliche Arten von Prüfverfahren verallgemeinert werden kann. Sollten für Sie jedoch andere Vorschriften zur Ermittlung der Messunsicherheit maßgeblich sein, so können Ihnen die folgenden Ausführungen dennoch hilfreich sein, um die Grundsätze zur Messunsicherheit besser zu verstehen.

Für eine ausreichend abgesicherte, statistische Berechnung der Messunsicherheit ist eine ausreichende (repräsentative) Anzahl von Einzelwerten erforderlich. Ausreichend bedeutet hierbei, dass die Menge an Einzelwerten geeignet sein muss, alle Werte der "Grundgesamtheit" zu repräsentieren. Per Definition beinhaltet die Grundgesamtheit alle theoretisch möglichen Einzelwerte. Ist die Grundgesamtheit also beispielsweise als „der Quecksilbergehalt nach ASTM D 6722-11 der dem Labor übergebenen Probe“ definiert, so beinhaltet die Grundgesamtheit folglich die Ergebnisse aller Prüfungen, die aus der Probe durchgeführt werden können, bis sie hierdurch vollständig aufgebraucht ist. In der Regel ist das eine höhere Anzahl an Prüfungen, als sie vom Labor beabsichtigt sind.

In der Praxis wird für die chemische Analytik davon ausgegangen, dass mindestens 6 besser jedoch 10 Prüfungen an der homogenen Probe ausreichend sind um die Grundgesamtheit hinreichend zu repräsentieren. Diese Vorgaben sind weniger analytisch, als vielmehr statistisch begründet, da ab 10 Einzelwerten erwartet wird, dass für standard-normalverteilte Daten, diese dann auch aus der Verteilung der Daten erkennbar wird.

Es ist aber dennoch zu bedenken und anzuerkennen, dass die Zuverlässigkeit einer ermittelten Messunsicherheit mit der Anzahl der ihr zugrunde liegenden Prüfergebnisse zunimmt.



Die ermittelte Messunsicherheit bezieht sich übrigens immer auf ein einzelnes Prüfergebn entsprechend der Auswertung. Sind im Prüfverfahren als anzugebendes Prüfergebn also beispielsweise Mittelwerte aus Doppelbestimmungen gefordert, so muss bei der Analytik zur Ermittlung der Messunsicherheit ebenso verfahren werden. Anderenfalls wird die ermittelte Messunsicherheit vermutlich nicht repräsentativ für die Prüfergebnisse, sondern eher zu hoch ausfallen!

Wenden wir uns nun den konkreten Anforderungen der DIN ISO 11352 zu.

Das Konzept der DIN ISO 11352 kann als eine Art „Baukastensystem“ verstanden werden. Es werden darin gemäß einem Ablaufschema (siehe Abb.1) unterschiedliche Voraussetzungen abgefragt und über die zutreffenden Antworten die benötigte Vorgehensweise zusammengestellt. Erwähnenswert ist hierzu, dass sich aufgrund der im Labor gegebenen Sachverhalte oftmals nicht nur eine Vorgehensweise ergibt, sodass man sich dann eine hiervon auswählen kann. Allerdings ist auch eine Priorisierung der Varianten im Schema gegeben. Meine persönliche Anmerkung bzw. Einschränkung zu dieser Priorisierung finden Sie unter „Anmerkung des Verfassers dieser Schulungsunterlage“.

Abb.1: Ansatz zur Durchführung gemäß DIN ISO 11352

(mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. M. Koch zum Veröffentlichen der Inhalte dieser Abbildung)

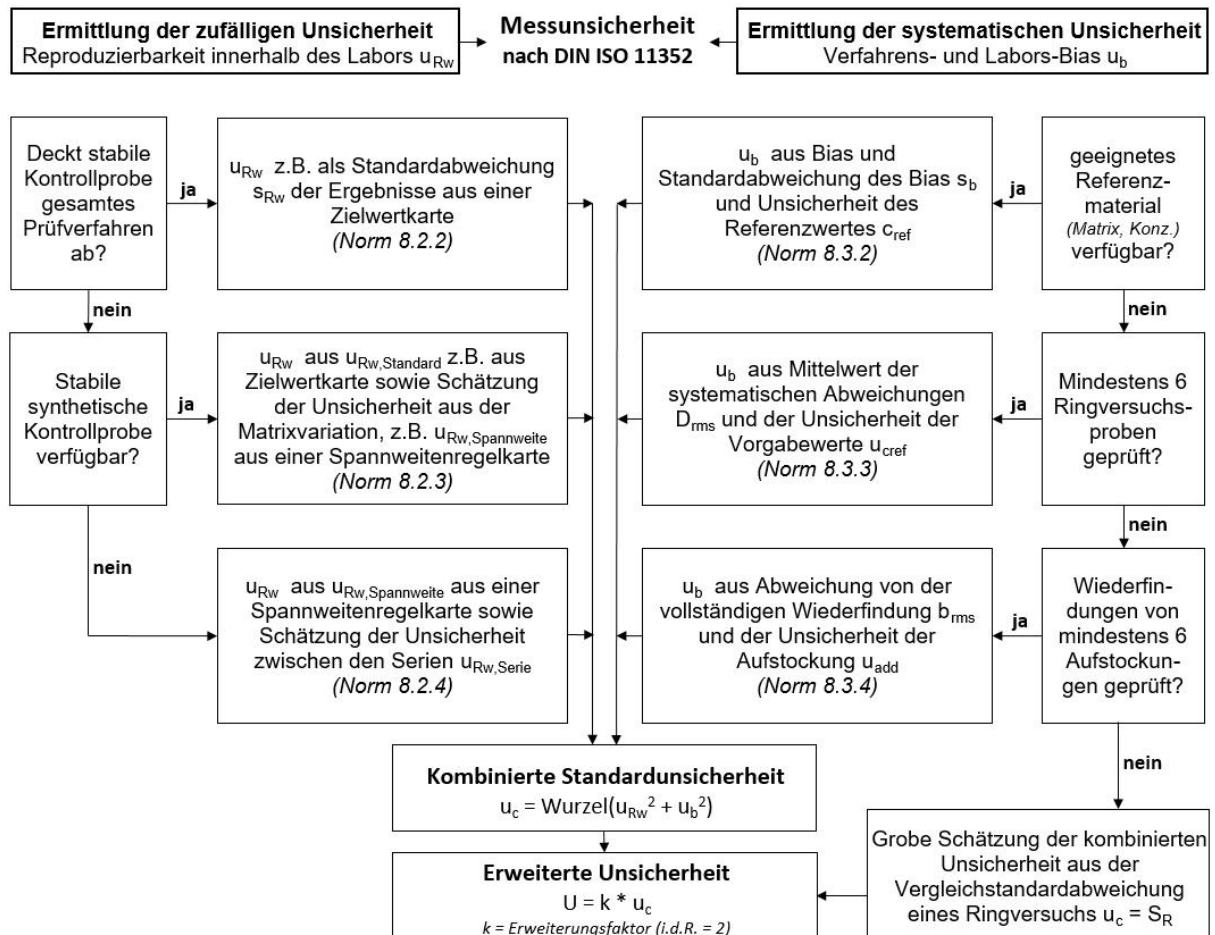
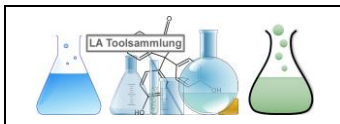


Abbildung 1 zeigt die in der DIN ISO 11352 vorgesehenen Varianten für die Ermittlung der Unsicherheitsbudgets, welche in die Gesamtunsicherheit eingehen. Prinzipiell ist die Anwendung jeder dieser Varianten akzeptiert. Jedoch wird in der Norm davon ausgegangen, dass ihre Zuverlässigkeit von oben nach unten betrachtet abnimmt, sodass die obenstehenden Varianten stets zu bevorzugen sind.

Die jeweils zutreffenden mathematischen Gleichungen sind der DIN ISO 11352 zu entnehmen.



Anmerkung des Verfassers dieser Schulungsunterlage:

Ich bezweifle, dass die Anwendung von Ringversuchsergebnissen allgemein zu verlässlicheren Messunsicherheiten führt als die Anwendung von Ergebnissen aus Wiederfindungsexperimenten. Dieses begründe ich wie folgt:

An Ringversuchen nehmen in der Regel viele unterschiedliche Labore von ungekannter Qualität teil. Es muss aufgrund dessen vermutet werden, dass die resultierenden Kenndaten eine erheblich größere Streuung aufweisen, als sie in einem einzelnen Labor, welches das Verfahren beherrscht, zu erwarten ist. Dieses führt meiner Erfahrung nach in der Praxis bei Anwendung von Ringversuchsdaten oft zu unplausibel hohen Messunsicherheiten.

5.1 Berechnung der Messunsicherheit nach DIN ISO 11352

Für die Auswertung sind spezielle Excel-Anwendungen empfohlen, welche im Internet unter <https://aqs.iswa.uni-stuttgart.de/download/freeware.php> frei verfügbar sind. Diese wurden gemäß Copyrightvermerk von Dr. M. Koch des Instituts für Siedlungswasserbau, Universität Stuttgart erstellt und sind direkt auf die DIN ISO 11352 zugeschnitten. Die Anwendung der Excel-Dateien erfolgt auf identische Weise. Lediglich die Maßeinheiten (relativ oder absolut) der Ergebnisse sind unterschiedlich.

„mu11352_rel_de_v2.31.xltx“¹ dient der Ermittlung der relativen Messunsicherheit und „mu11352_abs_de_v2.32.xltx“¹ dient der Ermittlung der absoluten Messunsicherheit (*im Folgenden mit „mu11352-Anwendungen“ bezeichnet*). Es liegen hier 2 Dateien vor, da fachlich davon ausgegangen wird, dass die Messunsicherheit in der Nähe der Bestimmungsgrenze (und darunter) praktisch konstant ist und dass sie deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze praktisch direkt proportional zur Konzentration des Analyten verläuft.

Demzufolge ist gemäß DIN ISO 11352 nicht davon auszugehen, dass eine ermittelte, relative Messunsicherheit für den Arbeitsbereich bis hinunter zur Bestimmungsgrenze als gültig angesehen werden kann! Näheres hierzu ist im Kapitel 6 „Angabe der Messunsicherheit“ beschrieben.

Ein Hinweis zu den Berechnungen: Es wird Ihnen früher oder später auffallen, dass nach DIN ISO 11352 erhaltene, absolute Messunsicherheiten oftmals nicht exakt mit entsprechenden, aus relativen Messunsicherheiten umgerechneten Rechenergebnissen übereinstimmen. Dieser Unterschied ist mathematisch begründet und darf in der Praxis vernachlässigt werden.

¹ Aktuelle Versionen, Stand 21.01.2022, © 2015 Dr. M. Koch, Institut für Siedlungswasserbau, Universität Stuttgart, www.aqsbw.de

5.2 Durchführung in der Praxis

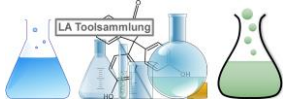
Hinweis vorab: Um sich mit der konkreten Durchführung anhand von praktischen Beispielen vertraut zu machen, wird empfohlen, die Beispiele im Anhang B der DIN ISO 11352 durchzuarbeiten.

Im Folgenden werden verschiedene analytische Voraussetzungen betrachtet und es wird dargestellt, wie die Ermittlung der Messunsicherheit mithilfe der oben empfohlenen Excel-Anwendungen, auf Basis der DIN ISO 11352 erfolgen kann.

1) Dem Labor liegt ein stabiler Referenzstandard in repräsentativer Matrix, mit einem Gehalt des Analyten, ausreichend oberhalb der Bestimmungsgrenze vor

Hier ist es ausreichend, das Material gemäß zutreffender Arbeitsanweisung an verschiedenen Tagen zu prüfen und die Prüfergebnisse auszuwerten. Ideal wäre es demzufolge, entsprechende Ergebnisse aus einer entsprechend geführten Zielwertkarte anzuwenden.

Die Ermittlung der Messunsicherheit erfolgt gemäß den Punkten 8.2.2 und 8.3.2 der Norm und mithilfe der „mu11352-Anwendungen“ in den Tabellenblättern "m und s aus Daten" und "Reproduzierbarkeit", Block A für die zufällige Unsicherheit sowie dem Tabellenblatt "Methoden- und Laborbias", Block A für die systematische Unsicherheit. Die Ergebnisse werden anschließend im Tabellenblatt "Gesamt" kombiniert.



2) Dem Labor liegt nur ein synthetischer Referenzstandard in einer störungsfreien, aber nicht repräsentativen Matrix vor (bspw. in Reinstwasser)

Hier sind unterschiedliche Varianten anwendbar. Diese werden im Folgenden beschrieben

Variante A:

(Nur anwendbar, wenn die vorliegende Matrixprobe über den gesamten Untersuchungszeitraum stabil ist)

Variante A entspricht dem Prinzip aus 1). Jedoch wird der benötigte Matrix-Standard durch Aufstocken hergestellt.

Aufstockung

Eine repräsentative Matrix, die den fraglichen Analyten in nur vernachlässigbar geringer Konzentration enthält, wird mit dem vorliegenden Referenzmaterial auf die gewünschte Konzentration aufgestockt und der resultierende Nennwert berechnet.

Für die spätere Auswertung muss die Unsicherheit der Analytkonzentration der aufgestockten Matrixprobe ermittelt werden. Dieses erfolgt, indem die zertifizierte Unsicherheit des Referenzstandards und die Unsicherheitsbeiträge sämtlicher bei der Aufstockung angewendeter Herstellungsschritte in übereinstimmender physikalischer Einheit kombiniert werden. Dieses kann beispielsweise in den „mu11352-Anwendungen“ im Tabellenblatt "Kombination" erfolgen oder im Falle einer einfachen "Rezeptur", auch direkt im Tabellenblatt "Methoden- und Laborbias", Block D mit dem Resultat „ u_{add} “.

Hinweis: DIN ISO 11352 gibt hierfür im Anhang B.3. ein Beispiel für die Auswertung (siehe dort unter "Bestimmung der Unsicherheit in der Konzentration des zugegebenen Analyten").

Zur Ermittlung der Messunsicherheit, siehe 1).

Variante B:

(Auch anwendbar, wenn die vorliegenden Matrixproben nicht über längere Zeit stabil sind)

Hier werden benötigt:

- Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen repräsentativer Matrixproben; Beispielweise aus einer zum fraglichen Prüfverfahren geführten Spannweiten-Zielwertkarte.
- Ergebnisse aus an unterschiedlichen Tagen durchgeführten Prüfungen des Referenzstandards; Beispielweise aus einer zum fraglichen Prüfverfahren geführten Standard-Zielwertkarte.
- Ergebnisse aus Prüfungen von Aufstockungen unterschiedlicher Proben mit Referenzstandard („Wiederfindungsexperimente“).

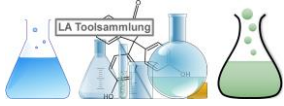
Zur Ermittlung der zufälligen Abweichung werden kombiniert:

- Die Ergebnisse der Mehrfachbestimmung repräsentativer Matrixproben.
Hinweis: Es können hier entweder alle für das Labor fraglichen Matrixarten kombiniert werden, oder aber es wird nach unterschiedlichen Matrixarten unterschieden. In diesem Falle sind auch entsprechend viele unterschiedliche Messunsicherheiten zu berechnen, welche den jeweiligen Matrixarten zuzuordnen sind!
- Die Ergebnisse der durchgeführten Prüfungen des Referenzstandards.

Zur Ermittlung der systematischen Abweichung werden angewendet:

- Die Ergebnisse aus Prüfungen von Aufstockungen unterschiedlicher Proben. Hinweise zur Aufstockung, siehe unter Variante A.

Die Ermittlung der Messunsicherheit erfolgt gemäß den Punkten 8.2.3 und 8.3.4 der Norm und mithilfe der „mu11352-Anwendungen“ in den Tabellenblättern "s aus Spann", "m und s aus Daten" und "Reproduzierbarkeit", Block A und B für die zufällige Unsicherheit sowie im Tabellenblatt "Methoden- und Laborbias", Block D für die systematische Unsicherheit. Die Ergebnisse werden anschließend im Tabellenblatt "Gesamt" kombiniert.



Variante C:

(Auch anwendbar, wenn die vorliegenden Matrixproben nicht über längere Zeit stabil sind)

Hier werden benötigt:

- Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen repräsentativer Matrixproben; Beispielweise aus einer zum fraglichen Prüfverfahren geführten Spannweiten-Zielwertkarte.
- Ergebnisse aus an unterschiedlichen Tagen durchgeführten Prüfungen des Referenzstandards; Beispielweise aus einer zum fraglichen Prüfverfahren geführten Standard-Zielwertkarte.
- Ergebnisse aus Ringversuchen bzw. qualifizierten Laborvergleichen, an denen das Labor erfolgreich teilgenommen hat.

Zur Ermittlung der zufälligen Abweichung werden kombiniert:

- die Ergebnisse der Mehrfachbestimmungen repräsentativer Matrixproben
Hinweis: Es können hier alle für das Labor fraglichen Matrixarten kombiniert werden, oder aber es wird nach unterschiedlichen Matrixarten unterschieden. In diesem Falle sind auch entsprechend viele unterschiedliche Messunsicherheiten zu berechnen, welche den jeweiligen Matrixarten zuzuordnen sind!
- die Ergebnisse der durchgeführten Prüfungen des Referenzstandards.

Zur Ermittlung der systematischen Abweichung werden angewendet:

- Die Ergebnisse aus Ringversuchen bzw. qualifizierten Laborvergleichen.

Die Ermittlung der Messunsicherheit erfolgt gemäß den Punkten 8.2.3 und 8.3.3 der Norm und mithilfe der „ μ 11352-Anwendungen“ in den Tabellenblättern "s aus Spann", "m und s aus Daten" und "Reproduzierbarkeit", Block A und B für die zufällige Unsicherheit sowie im Tabellenblatt "Methoden- und Laborbias", Block C für die systematische Unsicherheit. Die Ergebnisse werden anschließend im Tabellenblatt "Gesamt" kombiniert.

3) Dem Labor liegt kein geeigneter Referenzstandard vor und es steht auch kein über mehrere Tage stabiles Probenmaterial zur Verfügung.

Hier werden benötigt:

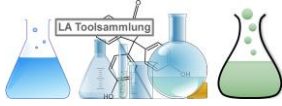
- Ergebnisse von Mehrfachbestimmungen repräsentativer Matrixproben; Beispielweise aus einer zum fraglichen Prüfverfahren geführten Spannweiten-Zielwertkarte.
- Ein Qualifizierter Schätzwert des Unsicherheitsbeitrages der aus den Variationen zwischen den Messserien resultiert. Dieser Schätzwert steht im Prinzip für den Unterschied zwischen „Wiederholbarkeit“ und „Laborwiederholbarkeit“. (*Aufgrund des Fehlens einer hinreichend stabilen Probe muss dieser Wert abgeschätzt werden.*)
- Ergebnisse aus Ringversuchen bzw. qualifizierten Laborvergleichen, an denen das Labor erfolgreich teilgenommen hat.

Zur Ermittlung der zufälligen Abweichung werden kombiniert:

- die Ergebnisse der Mehrfachbestimmung repräsentativer Matrixproben.
Hinweis: Es können hier alle für das Labor fraglichen Matrixarten kombiniert werden, oder aber es wird nach unterschiedlichen Matrixarten unterschieden. In diesem Falle sind auch entsprechend viele unterschiedliche Messunsicherheiten zu berechnen, welche den jeweiligen Matrixarten zuzuordnen sind!
- Der qualifizierte Schätzwert des Unsicherheitsbeitrages der aus den Variationen zwischen den Messserien resultiert.

Zur Ermittlung der systematischen Abweichung werden angewendet:

- Die Ergebnisse aus Ringversuchen bzw. qualifizierten Laborvergleichen.



Die Ermittlung der Messunsicherheit erfolgt gemäß den Punkten 8.2.4 und 8.3.3 der Norm und mithilfe der „mu11352-Anwendungen“ in den Tabellenblättern „s aus Spann w“ und „Reproduzierbarkeit“, Block C für die zufällige Unsicherheit sowie im Tabellenblatt „Methoden- und Laborbias“, Block C für die systematische Unsicherheit. Die Ergebnisse werden anschließend im Tabellenblatt „Gesamt“ kombiniert.

6 Angabe der Messunsicherheit

Die Messunsicherheit sollte entweder relativ oder in der Einheit des Prüfergebnisses angegeben werden. Zudem ist die Angabe nur dann als vollständig anzusehen, wenn auch das ihr zugrundeliegende Vertrauensniveau angegeben ist.

Die nicht erweiterte Messunsicherheit entspricht einem Vertrauensniveau von ~68%

Eine um Faktor 2 erweiterte Messunsicherheit entspricht einem Vertrauensniveau von ~95%

Eine um Faktor 3 erweiterte Messunsicherheit entspricht einem Vertrauensniveau von ~99%

Das ist zwar teilweise mathematisch nicht korrekt gerundet (siehe hierzu Kapitel 4), doch diese Angaben sind in der Praxis üblich.

6.1 Genauigkeit der Angabe

Es muss betont werden, dass die berechnete Messunsicherheit selbst, ebenfalls einer – allerdings in der Regel unbekannt – Unsicherheit unterliegt. So sollte es niemanden überraschen, wenn zeitlich eng aufeinander folgend oder aber auf unterschiedliche Weise, normgerecht ermittelte Messunsicherheiten sich bisweilen signifikant voneinander unterscheiden.

Ohne hierzu ins Detail zu gehen, empfehle ich, die Messunsicherheit grundsätzlich auf mindestens eine signifikante Stelle weniger genau anzugeben als die zugehörigen Prüfergebnisse.

6.2 Relativ oder absolut?

Die ermittelte Messunsicherheit bezieht sich immer auf die Konzentration bzw. den Konzentrationsbereich auf dessen/deren Basis sie ermittelt wurde und sie wird vorzugsweise relativ angegeben, damit man sie unkompliziert auf gegebene Prüfergebnisse umrechnen kann. Sofern sich nun die Prüfergebnisse der Proben des Labors auch ausschließlich in diesem Teil des Arbeitsbereiches des fraglichen Prüfverfahrens und der fraglichen Matrix bewegen, wird es in der Praxis auch tatsächlich ausreichend sein, allen Prüfergebnissen diese eine, relative Messunsicherheit zuzuordnen.

Zum unteren Teil des Arbeitsbereiches hin, nimmt die relative Messunsicherheit jedoch in Richtung der Bestimmungsgrenze stetig zu, sodass spätestens nahe der Bestimmungsgrenze nicht mehr die relative, sondern die absolute Messunsicherheit als praktisch konstant anzusehen ist.

Doch bis zu welcher Konzentration genau, muss man denn die absolute Messunsicherheit angeben und ab wo im Arbeitsbereich darf die relative Messunsicherheit als zutreffend angesehen werden?

Das Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, „ISWA“, hat unter dem Link „<https://ags.iswa.uni-stuttgart.de/mu/cf.php>“ einen Ansatz publiziert, welcher als Antwort auf diese Frage den sog. „Bruchpunkt“ beschreibt. Der Bruchpunkt markiert jenen Ort im Arbeitsbereich, unterhalb welchem sich die relative Messunsicherheit bezogen auf die Konzentration sehr deutlich verändert, während die absolute Messunsicherheit dieses nur vergleichsweise wenig tut und oberhalb welchem dieses Verhältnis gerade umgekehrt ist.

Das dort beschriebene, auf der Vergleichsstandardabweichung von Ringversuchen basierende Konzept ist meiner Auffassung nach allerdings nicht konkret genug ausformuliert, um in der Praxis wirklich vereinheitlicht angewendet werden zu können. Zudem ist es nur auf die Prüfverfahren der Trinkwasser- und Abwasseranalytik bezogen, für die aufgrund vieler länderübergreifender Ringversuche auch umfangreiches und einheitlich normkonform ausgewertetes Ringversuchsmaterial für unterschiedliche Konzentrationen und Matrixarten zur Verfügung steht, sodass hier keine im Sinne der untersuchten Prüfnorm unplausiblen Vergleichsstandardabwei-



chungen befürchtet werden müssen. Ob dieses Konzept aber auch auf andere Bereiche der chemischen Analytik anwendbar ist, das kann nur vermutet werden. Die Einführung eines Bruchpunktes, um die Messunsicherheit zur Bestimmungsgrenze hin gültig zu halten, ist jedenfalls einleuchtend und es lohnt sich, dieses Konzept weiter zu verfolgen.

Bezüglich des Bruchpunktes gilt für den Arbeitsbereich also das Folgende:

- Im Bereich von der Bestimmungsgrenze bis zum Bruchpunkt gilt die absolute Messunsicherheit als konstant und ist demzufolge unabhängig vom Betrag des Prüfergebnisses.
- Im Bereich vom Bruchpunkt bis zur Arbeitsbereichsobergrenze gilt die relative Messunsicherheit als konstant und die absolute Messunsicherheit verändert sich demzufolge direkt proportional mit dem Betrag des Prüfergebnisses.

Basiert die ermittelte, relative Messunsicherheit nicht auf einer konkreten Konzentration, sondern auf einem Konzentrationsbereich, so muss für die Berechnung des Bruchpunktes dennoch eine konkrete Konzentration zugrunde gelegt werden. Hier ist prinzipiell jede Konzentration innerhalb des zutreffenden Konzentrationsbereiches zulässig. Auf „Nummer Sicher“ gehen Sie aber natürlich, wenn Sie den Mittelwert des Konzentrationsbereiches auswählen.

Hinweis: Auf <https://www.la-toolsammlung.de> habe ich das „LA-Tool_MU-Untersuchung“ zum Download bereitgestellt, mit dessen Hilfe man den Bruchpunkt aus der relativen Messunsicherheit feststellen und prüfen kann, ob die ermittelte Messunsicherheit auch bis hinunter zur festgelegten Bestimmungsgrenze als gültig anzusehen ist.

Abb.2: Graphische Darstellung einer ermittelten, relativen Messunsicherheit incl. Bruchpunkt

(Beispiel-Prüfverfahren: Ammoniakgehalt von Flugasche)

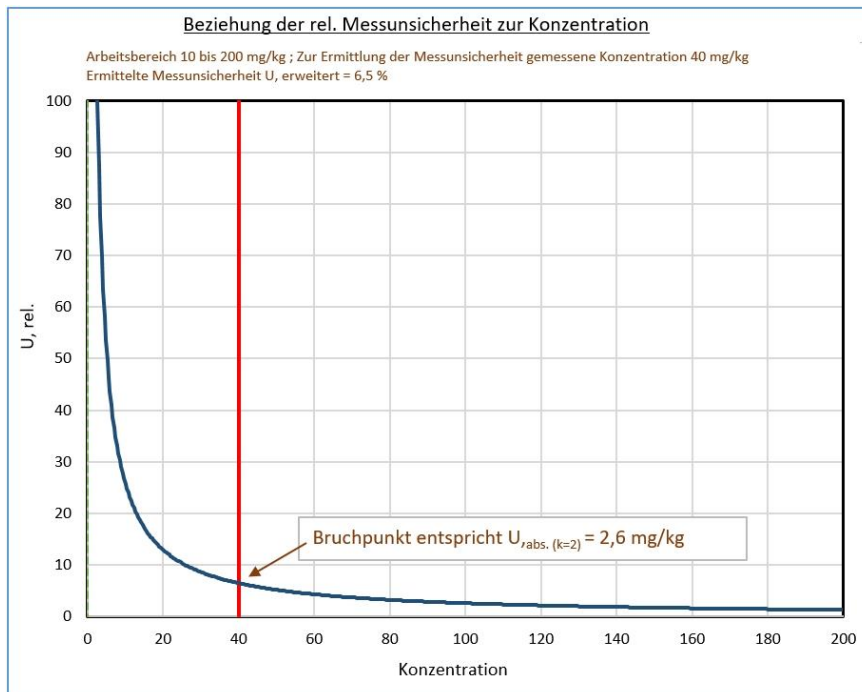


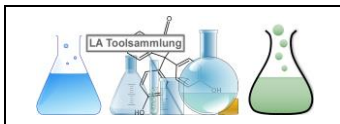
Abb.2 stellt dar, wie sich die ermittelte, relative Messunsicherheit über den Arbeitsbereich des Prüfverfahrens hinweg verändert. Der Bruchpunkt markiert hier, an welcher Stelle des Arbeitsbereiches – also bei welcher Konzentration – die Form der Angabe der erweiterten Messunsicherheit wechseln soll. Im vorliegenden Beispiel gilt folglich:

$$\text{Bruchpunkt} = 40 \text{ mg/kg} * 6,5 \% / 100 \% = 2,6 \text{ mg/kg}$$

Angabe der Messunsicherheit:

Für Konzentrationen von 10 bis 40 mg/kg: $\pm 3 \text{ mg/kg}$.

Für Konzentrationen von 40 bis 200 mg/kg: $\pm 7 \%$.



Es ist in dieser Betrachtung verdeutlicht worden, dass die Einführung des Bruchpunktes eine sinnvolle Maßnahme darstellt, um festzulegen, wie die Messunsicherheit zu einer gegebenen Konzentration sinnvollerweise anzugeben ist, um bis hinunter zur Bestimmungsgrenze ihre Gültigkeit zu bewahren.

Ich weise jedoch ausdrücklich darauf hin, dass die vorgestellte Vorgehensweise:

1. Ermittlung einer relativen Messunsicherheit mit Bezugnahme auf eine konkrete Konzentration im mittleren Arbeitsbereich;
 2. Berechnung des Bruchpunktes aus dieser Beziehung.
 3. Auswahl der Angabe der Messunsicherheit – absolut oder relativ – gemäß Bruchpunkt.
- nur dann korrekt funktioniert, wenn diese relative Messunsicherheit auch tatsächlich repräsentativ für das untersuchte Prüfverfahren und zudem hinreichend matrixbezogen ist.

Sollte die am Bruchpunkt ermittelte, absolute Messunsicherheit nun aber für Ihre Belange unzufriedenstellend hoch ausgefallen sein, so muss folgerichtig in Frage gestellt werden,

- a. ob die ermittelte, relative Messunsicherheit für den beabsichtigten Zweck (*Repräsentation des Prüfverfahrens / der Matrix und Ermittlung eines plausiblen Bruchpunktes*) wirklich geeignet ist und/oder
- b. ob die für das Prüfverfahren festgelegte Bestimmungsgrenze tatsächlich hinreichend robust ist.

Zudem sollte in sensiblen Fällen erwogen werden, die Gültigkeit der ermittelten Messunsicherheit an mehr als nur einer Konzentration über Wiederfindungsexperimente oder entsprechend konzentrierte Matrixstandards zu untersuchen.

Insbesondere bietet es sich an, die Messunsicherheit für solche Konzentrationen separat zu bestimmen, welche bei Konformitätsbewertungen als Grenzwerte berücksichtigt werden müssen.

7 Nutzen der Kenntnis der Messunsicherheit

Die Messunsicherheit ist ein zentraler Kennwert für die Güte eines Prüfergebnisses. Ohne die Messunsicherheit zu kennen, ist eine qualifizierte Bewertung eines Prüfergebnisses nicht sinnvoll möglich.

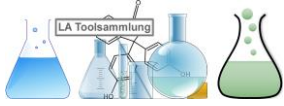
So ist es in jedem Falle kritisch, eine Konformitätsbewertung durchzuführen, ohne die zugrundeliegende Messunsicherheit zu kennen und qualifiziert zu berücksichtigen. Womit das Thema „Messunsicherheit“ nun unmittelbar an das Thema „Konformitätsbewertung“ anknüpft, da die DIN EN ISO/IEC 17025 für die Durchführung von Konformitätsbewertungen fordert, dass es als konkrete Konformitätsbewertungsregel festzulegen und auch mit dem Kunden abzustimmen ist, auf welche Weise die Messunsicherheit in die Bewertung eingebunden werden soll.

8 Bedingungen an die Messunsicherheit für die Konformitätsbewertung

Auf welchem Wege auch immer dem Kunden die Messunsicherheit für ein Prüfergebnis übermittelt wird, sie muss in zufriedenstellendem Maße zutreffend sein, da der Kunde seine Konformitätsbewertungen entsprechend dieser Messunsicherheitsangabe durchführt. Somit trägt das Labor einen wesentlichen Anteil der Verantwortung dafür, ob diese Konformitätsbewertung zu einem richtigen Ergebnis führt oder nicht.

Bitte bedenken Sie hierbei auch, dass dem Labor die vom Kunden beabsichtigten Konformitätsbewertungen keineswegs immer bekannt sein müssen. Dennoch trägt es die Verantwortung für die Korrektheit der Messunsicherheitsangabe und somit in bedeutendem Maße auch für die diesbezügliche Auswirkung der Konformitätsbewertung des Kunden!

Sofern die Messunsicherheit in jedem Prüfbericht direkt neben das Prüfergebnis geschrieben wird, darf der ihr zugrundeliegende Algorithmus im Prinzip beliebig komplex sein, da die Be-



rechnung der zutreffenden Messunsicherheit ja bei der Berichtslegung computergestützt erfolgen kann. In der Regel wird das Labor diese Angabe jedoch pauschalisieren wollen, beispielsweise um sie auf möglichst simple Weise im LIMS für den gesamten Arbeitsbereich von vorn herein festzulegen und/oder um die Messunsicherheiten auf der Firmenwebsite zu veröffentlichen.

Sollte das Labor also tatsächlich beabsichtigen - wie es oft getan wird - lediglich eine einzige, relative Messunsicherheit für den kompletten Arbeitsbereich eines Prüfverfahrens anzugeben, so bedeutet das zwingend auch, dass diese Angabe bis hinunter zur Bestimmungsgrenze zutreffend sein muss.

Gegebenenfalls muss demzufolge die Bestimmungsgrenze also mit dem Bruchpunkt gleichgesetzt werden. **Bitte vergessen Sie diesen Sachverhalt nicht!**

Anderenfalls muss zumindest ein Bruchpunkt berücksichtigt (*siehe oben, unter „relativ oder absolut?“*) und an der zutreffenden Konzentration von der relativen auf die absolute Messunsicherheitsangabe gewechselt werden.

Empfehlung: Eine kurze aber sehr informative Abhandlung zum Thema ist unter [„https://ags.iswa.uni-stuttgart.de/mu/mu_gw.html“](https://ags.iswa.uni-stuttgart.de/mu/mu_gw.html) zu finden.

9 Ausblick

Die DIN EN ISO/IEC 17025 setzt zunehmend konkrete Maßstäbe an den aktiven und qualifizierten Umgang mit der Messunsicherheit. Es wird deshalb für akkreditierte Labore künftig unabdingbar sein, Strategien zu entwickeln, um die Messunsicherheit ihrer Prüfergebnisse jederzeit zu kennen und in Kontrolle zu halten.

Doch es ist nicht nur aus Sicht des Qualitätsmanagements, sondern auch schon aus rein betriebswirtschaftlichen Erwägungen von entscheidender Bedeutung, dass die zu einem Prüfergebnis angegebene Messunsicherheit realistisch, das heißt weder unplausibel hoch noch unplausibel niedrig ist. Denn

- zu hohe Messunsicherheiten können einen ernsthaften Wettbewerbsnachteil bedeuten, da sie bei Konformitätsbewertungen ungünstig für den Kunden sind und
- zu niedrige Messunsicherheiten können bei Konformitätsbewertungen zu kritisch fehlerhaften Befunden und Maßnahmen führen, was den Ruf des Labors ernsthaft beschädigen und zudem erhebliche Folgekosten für das Labor nach sich ziehen kann.

Bei Fragen wenden Sie sich gern an mich, über lars-alpers@gmx.de

Sollten Sie fachliche Fehler im Text feststellen, so wäre ich Ihnen für einen diesbezüglichen Hinweis dankbar.