

## Ermittlung der Messunsicherheit nach DEV A0-4

Laborleitertreffen 2008

Fachgruppe Freiberufliche Chemiker und  
Inhaber freier unabhängiger Laboratorien in  
der GDCh

Frankfurt, 26.2.08

### Dr.-Ing. Michael Koch

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft  
der Universität Stuttgart  
Abteilung Hydrochemie  
Bandtäle 2  
D-70569 Stuttgart  
Tel.: 0711 685 65444 / Fax: 0711 685 67809  
E-Mail: Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de

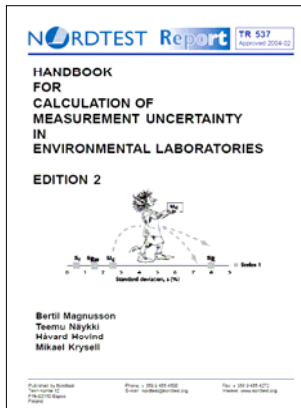


## Messunsicherheit

- Aufgrund der Komplexität und des hohen Aufwands für das im GUM und im EURACHEM/CITAC-Guide beschriebene Verfahren hat der Normenausschuss „Wasseranalytik“ beschlossen, einen Leitfaden zu erarbeiten, mit dessen Hilfe man aus Validierungsdaten Messunsicherheiten abschätzen kann

## DEV A0-4: Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten

- Publiziert im Januar 2006
- Beruht hauptsächlich auf dem NORDTEST-“Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories“



<http://www.nordicinnovation.net/nordtest.cfm>

## Messunsicherheit und Kundenanforderungen

- Die Qualität eines Analyseergebnisses kann nur vor dem Hintergrund der Anforderungen des Kunden an die Qualität der Analytik beurteilt werden.
- In vielen Fällen können die Kunden des Labors aber solche Anforderungen nicht spezifizieren.
- Dann ist das Labor gefordert, selbst sinnvolle Qualitätsanforderungen ggf. gemeinsam mit dem Kunden festzulegen.

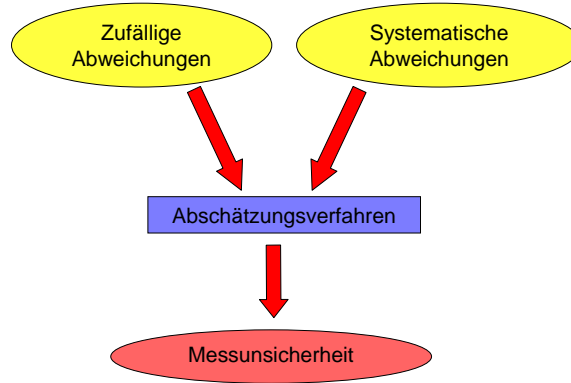
## Messunsicherheiten als Qualitätsindikator

- Man könnte versucht sein zu meinen, dass das Labor mit der kleinsten Messunsicherheit das beste Labor ist.
- Dies ist nicht nur unsinnig (die Messunsicherheit muss nur die Anforderungen erfüllen), sondern gefährlich
- Dies führt früher oder später zu unsinnigen Angaben (und der ganze Aufwand war umsonst)
- **Tun Sie alles in Ihrer Macht stehende, um die Nutzung der Messunsicherheit als Wettbewerbsinstrument zu verhindern!**

## Wie werden Messunsicherheiten angegeben?

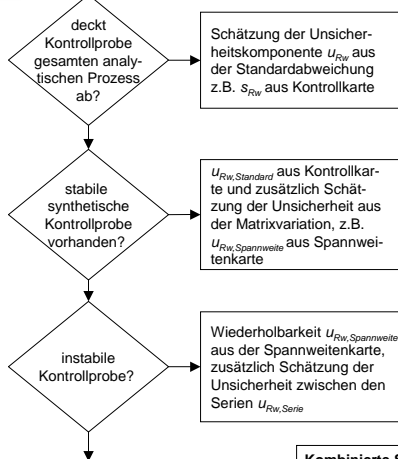
- Als Bereich, innerhalb dessen der „wahre“ Wert mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (Vertrauensniveau) erwartet wird.
- Die Angabe des Vertrauensniveaus ist unverzichtbar
  - Standardunsicherheit  $u$ : Vertrauensniveau der Standardabweichung (also 68,3%)
  - Erweiterte Unsicherheit  $U$ : Multiplikation von  $u$  mit einem Faktor  $k$ .  $k=2$  ergibt ein Vertrauensniveau von ca. 95%.
  - Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird eine Angabe mit  $k=2$  empfohlen

## Ansatz zur Abschätzung



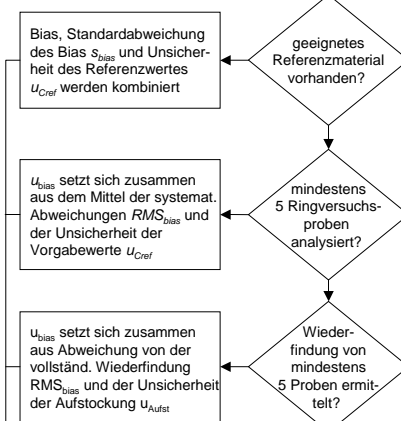
## Ablauf

### Ermittlung der zufälligen Abweichungen Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors $u_{Rw}$



Grobe Schätzung der kombinierten Unsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung eines Ringversuchs  $u = s_R$

### Ermittlung der systematischen Abweichungen Systematische Methoden- und Laborabweichungen $u_{bias}$



Grobe Schätzung der kombinierten Unsicherheit aus der Vergleichsstandardabweichung eines Ringversuchs  $u = s_R$

**Kombinierte Standardunsicherheit**  
 $u = \sqrt{u_{Rw}^2 + u_{bias}^2}$

**Erweiterte Unsicherheit**  
 $U = k \cdot u$



## Ermittlung der zufälligen Abweichungen Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors

$u_{Rw}$

- Ermittlung unter den Bedingungen, die auch bei der Routineanalytik gelten
  - Keine Wiederholbedingungen
  - Keine Vergleichsbedingungen
  - Sondern Zwischenbedingungen
- Diese Bedingungen gelten z.B. für Regelkarten



## $u_{Rw}$ – Fall 1: Kontrollproben, die die gesamte Analytik abdecken

- wenn
  - die Kontrollprobe den gesamten analytischen Bereich abdeckt und
  - die Matrices der Kontrollprobe und der Routineproben ähnlich sind
- dann kann  $R_w$  direkt aus der Analytik der Kontrollproben (Regelkarte) abgeschätzt werden.
- Bei großen Konzentrationsbereichen sollten mehrere Kontrollproben unterschiedlicher Konzentration verwendet werden

		Wert	rel. Unsicherheit	Kommentar
<b>Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors <math>R_w</math></b>				
Kontrollprobe 1 $\bar{X} = 20,01 \mu\text{g/l}$	$S_{Rw}$	Standardabweichung 0,5 $\mu\text{g/l}$	2,5 %	aus 75 Messungen im Jahr 2005
Kontrollprobe 2 $\bar{X} = 250,3 \mu\text{g/l}$	$S_{Rw}$	Standardabweichung 3,7 $\mu\text{g/l}$	1,5 %	aus 50 Messungen im Jahr 2005
Andere Komponenten		---		



### $u_{Rw}$ – Fall 2: Kontrollproben, für verschiedene Matrices und Konzentrationen

- wenn
  - eine synthetische Kontrollprobe verwendet wird und
  - die Matrices der Kontrollprobe und der Routineproben **nicht** ähnlich sind
- dann müssen die Unsicherheitsbeiträge, die aus den verschiedenen Matrices resultieren, zusätzlich einbezogen werden
- Diese können aus der Wiederholbarkeit bei verschiedenen Matrices (Spannweitenregelkarte) abgeschätzt werden

		Wert	$u(x)$	Kommentar
<b>Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors <math>R_w</math></b>				
low level (2-15 $\mu\text{g/l}$ )	$S_{Rw}$	0,5 $\mu\text{g/l}$ aus der Mittelwert-Regelkarte 0,37 $\mu\text{g/l}$ aus der Spannweiten-Regelk.	0,6 $\mu\text{g/l}$	Absolut: $u(x) = \sqrt{0,5^2 + 0,37^2}$
high level (>15 $\mu\text{g/l}$ )	$S_{Rw}$	1,5 % aus der Mittelwert-Regelkarte 3,6 % aus der Spannweiten-Regelk.	3,9 %	Relativ: $u(x) = \sqrt{1,5\%^2 + 3,6\%^2}$

Die Wiederholbarkeit (der Kontrollprobe) geht hier doppelt mit ein!!



### $u_{Rw}$ – Fall 3: Instabile Kontrollproben

- wenn
  - es keine stabilen Kontrollproben gibt (z.B. Sauerstoffmessung)
- dann können zunächst nur Unsicherheitsbeiträge aus der Wiederholbarkeit (Spannweitenregelkarte) abgeschätzt werden
- die Langzeit-Komponenten (von Serie zu Serie) müssen beispielsweise über eine Expertenschätzung aus der Erfahrung hinzugefügt werden

		Wert	$u(x)$	Kommentar
<b>Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors <math>R_w</math></b>				
Doppelmessungen an realen Proben	$s_r$	$s = 0,024 \text{ mg/l}$ Mittelwert: 7,53 mg/l	0,32 %	aus 50 Messungen
Abgeschätzte Variation durch Differenzen in der Kalibrierung		$s = 0,5 \%$	0,5 %	basierend auf Erfahrung
Kombinierte Unsicherheit für $R_w$ Wiederholbarkeit + Reproduzierbarkeit der Kalibrierung		$\sqrt{0,32\%^2 + 0,5\%^2} = 0,59\%$		



## Ermittlung der systematischen Methoden- und Laborabweichung

- kann abgeschätzt werden aus
  - der Analytik von zertifizierten Referenzmaterialien
  - der Teilnahme an Ringversuchen
  - aus Wiederfindungsexperimenten
- Quellen für systematische Abweichungen sollten, wenn möglich, immer eliminiert werden
- Wenn die systematische Abweichung signifikant ist und auf zuverlässigen Daten (z.B. ZRM) basiert, sollte das Messergebnis entsprechend korrigiert werden
- Systematische Abweichungen können von der Matrix abhängen. Dies kann durch die Verwendung von in der Matrix unterschiedlichen Referenzmaterialien geprüft werden.

## $u_{\text{bias}}$ - Komponenten der Unsicherheit

- Die Abweichung selbst (in % Differenz vom Vorgabewert bzw. zertifizierten Wert)
- Die Unsicherheit des Vorgabewerts bzw. zertifizierten Werts  $u(C_{\text{ref}})$
- $u_{\text{bias}}$  kann abgeschätzt werden aus:
 
$$u_{\text{bias}} = \sqrt{RMS_{\text{bias}}^2 + u(C_{\text{ref}})^2} \quad \text{mit} \quad RMS_{\text{bias}} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n_R}}$$
- bzw. wenn nur ein ZRM verwendet wird:

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



## $u_{bias}$ – Fall 1: Verwendung eines zertifizierten Referenzmaterials

- Das Referenzmaterial sollte in mindestens 5 Serien mitanalysiert worden sein.
- Beispiel: Zertifizierter Wert:  $11,5 \pm 0,5$  (95% Vertrauensintervall)

Unsicherheitskomponente aus der Unsicherheit des zertifizierten Werts	
Umrechnung des Vertrauensintervalls in Standardunsicherheit	Das Vertrauensintervall ist $\pm 0,5$ . Division durch 1,96 ergibt die Standardunsicherheit: $0,5/1,96=0,26$
Umrechnung in relative Unsicherheit $u(C_{ref})$	$100 \cdot (0,26/11,5) = 2,21\%$



## $u_{bias}$ – Fall 1: Verwendung eines zertifizierten Referenzmaterials

- Quantifizierung der Abweichung
  - das ZRM wurde 12 mal analysiert. Die Mittelwert liegt bei 11,9 mit einer Standardabweichung von 2,2%
  - damit ergibt sich:

$$bias = 100 \cdot (11,9 - 11,5) / 11,5 = 3,48\% \quad \text{und}$$

$$s_{bias} = 2,2\% \quad \text{mit} \quad n_M = 12$$

- Die Standardunsicherheit ist damit:

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

$$\sqrt{(3,48\%)^2 + \left(\frac{2,2\%}{\sqrt{12}}\right)^2} + 2,21\%^2 = 4,2\%$$





## $u_{bias}$ – Fall 2: Verwendung mehrerer zertifizierter Referenzmaterialien

- Quantifizierung der Abweichung
  - Abweichung ZRM1 ist 3,48%,  $s=2,2\%$  ( $n_M=12$ ),  $u(C_{ref})=2,21\%$
  - Abweichung ZRM2 ist -0,9%,  $s=2,0\%$  ( $n_M=7$ ),  $u(C_{ref})=1,8\%$
  - Abweichung ZRM3 ist 2,4%,  $s=2,8\%$  ( $n_M=10$ ),  $u(C_{ref})=1,8\%$
  - RMS<sub>bias</sub> ist dann:

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n_R}} = \sqrt{\frac{3,48\%^2 + (-0,9\%)^2 + 2,4\%^2}{3}} = 2,5\%$$

- und die mittlere Unsicherheit des zertifizierten Wertes  $u(C_{ref})$ : 1,9%
- Damit ist die gesamte Standardunsicherheit der Abweichung:

$$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2} = \sqrt{2,5\%^2 + 1,9\%^2} = 3,1\%$$



## $u_{bias}$ – Fall 3: Verwendung von Ringversuchsergebnissen

- Um ein einigermaßen klares Bild der Abweichungen eines Labor zu bekommen, sollte das Labor an mindestens sechs Ringversuchsproben innerhalb eines angemessenen Zeitraums analysiert haben

Unsicherheitskomponente aus der Unsicherheit des Vorgabewerts		
Daten der Ringversuche	$S_{R,1} = 3,1\%$ , $n_{T,1} = 28$	$u(C_{ref})_1 = 0,72\%$
	$S_{R,2} = 4,8\%$ , $n_{T,2} = 28$	$u(C_{ref})_2 = 1,12\%$
	$S_{R,3} = 7,6\%$ , $n_{T,3} = 28$	$u(C_{ref})_3 = 1,77\%$
	$S_{R,4} = 5,3\%$ , $n_{T,4} = 35$	$u(C_{ref})_4 = 1,10\%$
	$S_{R,5} = 6,9\%$ , $n_{T,5} = 35$	$u(C_{ref})_5 = 1,43\%$
	$S_{R,6} = 8,4\%$ , $n_{T,6} = 35$	$u(C_{ref})_6 = 1,75\%$
$u(C_{ref})_i = 1,25 \cdot \frac{S_{R,i}}{\sqrt{n_{T,i}}}$		
$u(C_{ref}) = \frac{\sum u(C_{ref})_i}{n_R}$		$u(C_{ref}) = 1,31\%$



## $u_{\text{bias}}$ – Fall 3: Verwendung von Ringversuchsergebnissen

- Quantifizierung der Abweichung
  - Die Abweichung betrug in den 6 Proben: 2%, 7%, -2%, 3%, 6% und 5%
  - Damit ergibt sich  $RMS_{\text{bias}}$  zu:

$$RMS_{\text{bias}} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n_R}} = \sqrt{\frac{2\%^2 + 7\%^2 + (-2\%)^2 + 3\%^2 + 6\%^2 + 5\%^2}{6}} = 4,6\%$$

- Damit ist die gesamte Standardunsicherheit der Abweichung:

$$u_{\text{bias}} = \sqrt{RMS_{\text{bias}}^2 + u(C_{\text{ref}})^2} = \sqrt{4,6\%^2 + 2,6\%^2} = 5,3\%$$



## $u_{\text{bias}}$ – Fall 4: Aus Wiederfindungsversuchen

- Die Wiederfindung von Aufstockungen von Proben während der Validierung kann wertvolle Informationen für die Abschätzung systematischer Abweichungen liefern.
- Beispiel: Aufstockungen in 6 verschiedenen Matrices ergaben Wiederfindungen von 95%, 98%, 97%, 96%, 99% und 96%. Die Aufstockung wurde mit einer Mikropipette zugegeben.

Unsicherheitskomponente aus der Aufstockung	
Unsicherheit der Konzentration der Zugabe $u(\text{conc})$	aus dem Zertifikat: 95% Vertrauensintervall = $\pm 1,2\%$ $u(\text{conc}) = 0,6\%$
Unsicherheit des zugegebenen Volumens $u(\text{vol})$	vom Hersteller der Mikropipette: max. Abweichung: 1% (Rechteckverteilung), Wiederholbarkeit: max. 0,5% (Standardabw.) $u(\text{vol}) = \sqrt{\left(\frac{1\%}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,5\%^2} = 0,76\%$
Unsicherheit der Aufstockung $u(c_{\text{recovery}})$	$\sqrt{u(\text{conc})^2 + u(\text{vol})^2} = \sqrt{0,6\%^2 + 0,76\%^2} = 1,0\%$



## $u_{bias}$ – Fall 4: Aus Wiederfindungsversuchen

- Quantifizierung der Abweichung
- Für  $RMS_{bias}$  ergibt sich:

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{5\%^2 + 2\%^2 + 3\%^2 + 4\%^2 + 1\%^2 + 4\%^2}{6}} = 3,44\%$$

- Damit ist die gesamte Standardunsicherheit der Abweichung:

$$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{recovery})^2} = \sqrt{3,44\%^2 + 1,0\%^2} = 3,6\%$$



## Kombination der Unsicherheiten (Reproduzierbarkeit im Labor und systematische Abweichungen)

- Reproduzierbarkeit  $u(R_w)$  (aus Kontrollproben und ggf. zusätzlichen Abschätzungen)
- systematische Abweichungen  $u(bias)$  (aus ZRM, Ringversuchen oder Wiederfindungsversuchen)
- Kombination:

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2}$$



## Berechnung der erweiterten Unsicherheit

- zur Umrechnung auf (ca.) 95%-Signifikanzniveau

$$U = 2 \cdot u_c$$



## Alternativmethode - direkte Nutzung von Vergleichsstandardabweichungen

- Wenn die Daten für die gezeigten Berechnungen nicht vorliegen und
- Wenn die Anforderungen an die Messunsicherheit gering sind
- Grobe Schätzung:  $u_c = s_R$
- Damit wird dann  $U = 2 \cdot s_R$
- Diese Schätzung könnte - abhängig von der Qualität des Labors - zu hoch sein ("worst case")
- Sie könnte aber wegen Probeninhomogenitäten oder anderer Matrices auch zu niedrig sein



## Vergleichsstandardabweichung aus der Norm

- Das Labor muss zunächst zeigen, dass es das Verfahren beherrscht
  - keine systematischen Abweichungen
  - Wiederholstandardabweichung  $s_r$  aus Norm wird erreicht
- Die erweiterte Messunsicherheit ist dann:

$$U = 2 \cdot s_R$$



## Vergleichsstandardabweichung aus der Norm Beispiel - Quecksilber nach DIN EN 1483 (E12)

Tabelle 2: Verfahrenskenndaten Vergleichsvariationskoeffizient

Alle Laboratorien											
Probe	l	n	NAP %	Wahrer Wert $\mu\text{g/l}$	$\bar{x}$ $\mu\text{g/l}$	$\sigma_R$ $\mu\text{g/l}$	$VC_R$ %	$\sigma_r$ $\mu\text{g/l}$	$VC_r$ %	Wiederfindungsrate %	
Trinkwasser	A	21	62	9	0,819	0,831	0,2500	30,1	0,1310	15,8	101,5
Oberflächenwasser	B	20	59	13	1,474	1,459	0,3918	26,9	0,1855	12,7	99,0
Abwasser	C	21	68	0	5,732	5,799	1,3745	23,7	0,5746	9,9	101,2

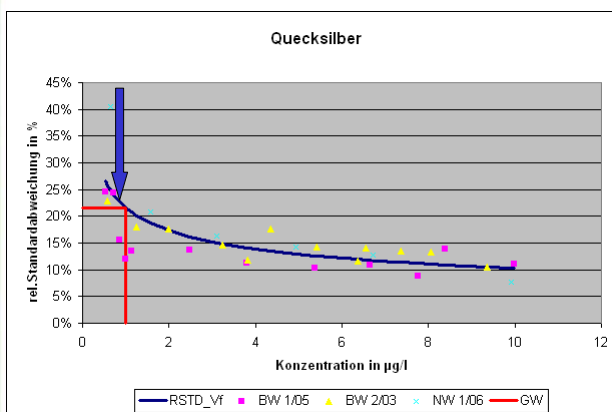
- Erweiterte Messunsicherheit in Trinkwasser bei 0,8  $\mu\text{g/l}$ :  
 $U = 2 \cdot VC_R \approx 60 \%$

## Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen

- Das Labor muss den Ringversuch erfolgreich absolviert haben
- Wenn der Ringversuch alle relevanten Unsicherheitskomponenten abdeckt (Matrix?)
- Die erweiterte Messunsicherheit ist dann ebenfalls:

$$U = 2 \cdot s_R$$

## Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen Quecksilber in verschiedenen TW-Ringversuchen



- $u_C = s_R \approx 22\%$
- $U \approx 44\%$

Graphik aus [www.aqsbw.de](http://www.aqsbw.de)

## Angabe der Messunsicherheit

- Zur Angabe gehört immer das Vertrauensniveau
- Nach Möglichkeit sollte auch die Art der Abschätzung angegeben werden
- Beispiel aus DEV A0-4:

$\text{SO}_4^{2-}$  in Abwasser (ISO 10304-2):  $100 \pm 8 \text{ mg/l}^*$

\* die Messunsicherheit wurde aus Ringversuchsergebnissen abgeleitet. Sie stellt eine erweiterte Unsicherheit dar und wurde durch die Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor  $k=2$  erhalten; dies entspricht einem Vertrauensniveau von ca. 95%.

## Excel-File zur DEV A0-4

- Zur DEV A0-4 wurde von uns ein Excel-File erarbeitet.
- Er ist auf den Internetseiten der GDCh und auf unserer Internetseite verfügbar

