
Fachbeirat UBA/BMU

FBU

Verfahren und Methoden für Bodenuntersuchungen

Beispiele zur Berechnung von laborindividuellen Messunsicherheiten bei chemischen Bodenuntersuchungen

FBU Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung und Ergebnisunsicherheit für
Bodenuntersuchungsverfahren“

Umweltbundesamt Dessau-Roßlau, März 2008

Gliederung

0. Vorwort	3
1. Verfahren zur Ermittlung der Messunsicherheit	3
1.1 Aufstellung eines kompletten Messunsicherheitsbudgets	3
1.2 Bereinigung von systematischen Abweichungen	4
1.3 Laborindividuelle Messunsicherheit des Analysenverfahrens mit Kontrollkarten	4
1.4 Laborindividuelle Messunsicherheit (nach NORDTEST-Report	6
1.5 Messunsicherheiten bei bodenanalytischen Untersuchungen	6
2. Ermittlung der Messunsicherheiten mit Ringversuchsdaten	7
2.1 Validierungsringversuche	8
2.2 Ringversuche zur Eignungsprüfung (Proficiency testing)	8
2.2.1 Referenzwert gegeben	9
2.2.2 Referenzwert nicht gegeben	9
3. Literatur	11
4. Anhang	12
A1 Beispiel für Berechnung einer Messunsicherheit aus Validierungsring- versuchsdaten nach ISO/TS 217481.....	12
A2 Anleitung zur Bestimmung der Messunsicherheit aus Ringversuchsdaten	16

¹ ISO/TS 21748 Vornorm, 2004-03: Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. ISO International Organization for Standardization, Genf. (Leitfaden zur Verwendung der Schätzwerte der Wiederholpräzision, der Vergleichpräzision und der Richtigkeit beim Schätzen der Messunsicherheit)

0. Vorwort

Innerhalb der Sitzungen des Fachbeirates für Bodenuntersuchungen und insbesondere der Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung und Ergebnisunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren“ wurde oft kontrovers diskutiert, ob für die Laboratorien auch Beispiele für die laborindividuelle Ableitung der Messunsicherheit vorgeschlagen werden sollten. Ein Teil der Mitglieder vertrat die Meinung, dass die Hinweise der DIN EN ISO/IEC 17025 „Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien“, Punkt 5.4.6 „Schätzung der Messunsicherheit“ für die Ableitung ausreichend sind. Ein anderer Teil dagegen vertrat die Auffassung, dass für die Praxis der Laboratorien durchaus hilfreich ist, Beispiele der Ableitung zu veröffentlichen.

So wurde letztendlich auch im Zusammenhang mit der Novellierung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung fachlich entschieden, Beispiele für die interessierte Fachöffentlichkeit vorzulegen.

Für Vollzugsaufgaben wird die Anwendung der laborindividuellen Messunsicherheit FBU nicht empfohlen, da häufig nicht alle Komponenten berücksichtigt werden und Messungen unter Vergleichsbedingungen höhere Streuungsmaße ergeben würden. Die Verwendung einer Parameter-Messunsicherheit ist daher die bessere Alternative. Die Darstellung der „Angabe der Messunsicherheit bei chemischen Bodenuntersuchungen für den Vollzug der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung“ erfolgt in einem separaten Papier. Dieses Papier wurde ebenfalls von der FBU-Arbeitsgruppe „Qualitätssicherung und Ergebnisunsicherheit für Bodenuntersuchungsverfahren“ unter Leitung von Herrn Dr. Detlef Lück, Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, erarbeitet.

1. Verfahren zur Ermittlung der Messunsicherheit

Ansätze zur Bestimmung von Messunsicherheiten lassen sich folgendermaßen unterteilen:

1. generischer Ansatz: Aufstellung eines kompletten Messunsicherheitsbudgets
2. praktischer Ansatz: Bestimmung der laborindividuellen Messunsicherheit des Verfahrens, z. B. aus Validierungsdaten sowie aus Teilnahmen an Ringversuchen
3. pragmatischer Ansatz: Bestimmung einer Parameter-Messunsicherheit (allgemeine Messunsicherheit) auf der Grundlage der Auswertungen von Vergleichsstandardabweichungen verschiedener Boden-Ringversuche

1.1 Aufstellung eines kompletten Messunsicherheitsbudgets

Der Leitfaden zur Schätzung der Messunsicherheit "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" GUM [1] wird zur Aufstellung eines kompletten Messunsicherheitsbudgets angewandt.

Dazu werden für alle in einem Ursache/Wirkungsmodell zu betrachtenden fehlerbehafteten Einzelschritte des gesamten Analysenverfahrens die Standardunsicherheiten u_i ermittelt.

Unter Anwendung des Unsicherheitsfortpflanzungsgesetzes, d.h. unter Berücksichtigung von funktionalen Zusammenhängen, werden die Standardunsicherheiten u_i der betrachteten Einzelschritte rechnerisch zur kombinierten Messunsicherheit u_c zusammengefasst.

Die erweiterte Messunsicherheit ist dann $U = k \cdot u_c$. Für den Erweiterungsfaktor k wird häufig $k = 2$ gewählt, um der statistischen Sicherheit von etwa 95 % der betrachteten Fälle zu entsprechen.

Bei den mehrstufigen chemischen Analysenverfahren der Bodenuntersuchung können die funktionalen Zusammenhänge jedoch meistens nur unvollständig formuliert werden, so dass der Ansatz der Unsicherheitsbudgets für die Abschätzung der Messunsicherheit bei Boden- und Feststoffuntersuchungen i.d.R. nicht geeignet ist.

Die Aufstellung eines Messunsicherheitsbudgets hat daher seinen Platz vor allem bei der Entwicklung von Analysemethoden.

1.2 Bereinigung von systematischen Abweichungen

Zur Bereinigung von bekannten signifikanten systematischen Abweichungen schreibt der GUM eine zumindest rechnerische Korrektur der Analyseergebnisse vor.

Die Ableitung eines Korrekturfaktors aus dem Vergleich von Messungen mit dem Mittelwert eines einzelnen zertifizierten Referenzmaterials ist jedoch bei chemischen Messverfahren sehr problematisch und wird im Allgemeinen nicht praktiziert. Grund dafür ist, dass die Untersuchungsmaterialien sehr unterschiedliche Zusammensetzungen haben können und die Einzelprozesse der „Matrixstörungen“ vielfach unbekannt sind. Beim Vergleich mit einem zertifizierten Referenzmaterial ist nicht ausgeschlossen, dass die Art der Matrixstörungen, selbst bei ähnlicher Zusammensetzung wie das Untersuchungsmaterial, unterschiedliche Ursachen haben können.

Boden- und Altlastproben sind jedoch durch z.T. extreme Variationsbreiten ihrer Matrices charakterisiert, so dass eine derartige Korrektur prinzipiell nicht in Frage kommt.

Zum anderen sind umweltrelevante Parameter, die auf verfahrensdefinierten Messungen beruhen (z. B. Bodensättigungsextrakt oder Eluierbarkeit) mit sehr großen Unsicherheiten behaftet, da die Arbeitsvorschriften Spielräume der Interpretation bei der Durchführung belassen. Geeignete CRM sind meist nicht verfügbar, bei denen diese spezielle Größe zertifiziert ist. Falls sie verfügbar sein sollten, ist die Unsicherheit des zertifizierten Wertes so hoch, dass auf eine rechnerische, sinnvolle Korrektur verzichtet werden muss.

1.3 Laborindividuelle Messunsicherheit des Analysenverfahrens mit Kontrollkarten

Die laborindividuelle Messunsicherheit umfasst alle Unsicherheitskomponenten, die während eines vollständigen Analysengangs in einem Labor auftreten. Ein praktisches Vorgehen zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit eines Verfahrens in einem Labor ist das Führen von Kontrollkarten und die Berechnung der laborindividuellen Standardabweichung s_{RW} .

Hierbei ist es üblich, entweder die Ergebnisse von regelmäßig wiederholten Analysen von Referenzmaterialien oder die Ergebnisse von unabhängigen über das gesamte Analysenver-

fahren durchgeführte Doppelbestimmungen verschiedener homogener Bodenproben in Kontrollkarten aufzuzeichnen.

Die erweiterte laborindividuelle Messunsicherheit ist dann

$$U_{Rw} = 2 \cdot s_{Rw} \quad (1)$$

Im Handbuch Altlasten des HLUG wird die Abschätzung der laborindividuellen Messunsicherheit, anhand von Beispielen dargestellt und dem Vollzug zur Anwendung empfohlen [2].

Für die Bewertung von Analysenergebnissen im Vollzug ist für reale Bodenproben die alleinige Berücksichtigung von U_{Rw} meistens unzureichend. In der Regel ist die Messunsicherheit eines Verfahrens unter Vergleichsbedingungen in Verbindung mit vorhandenen Inhomogenitäten der Materialien deutlich größer als die 2-fache laborinterne Reproduzierbarkeitsstandardabweichung.

Beispiel für die Berechnung von U_{Rw} aus s_{Rw} :

Kontrollkarte „Kupfer im Bodensättigungsextrakt (BSE)“

(Labor des Institut für Hygiene und Umwelt, Behörde für Wissenschaft und Gesundheit, Hamburg)

Kontrollkartengrenzen $\pm 33,6 \%$ (3-fache Standardabweichung)

$$u(Rw) = s_{Rw} = 33,6/3 = 11,2\%$$

$$U_{Rw} = 2 \cdot 11,2 = 22,4 = 22\%$$

Aus den Ergebnissen eines 3-teiligen Ringversuchs wurde für Cu im BSE eine Vergleichsstandardabweichung des Verfahrens von $s_R = 43\%$ für diesen Ringversuch ermittelt.

1.4 Laborindividuelle Messunsicherheit (nach NORDTEST-Report [3])

Bei der Berechnung der laborindividuellen kombinierten Messunsicherheit u_c wird die systematische Laborabweichung vom Sollwert (bias) und die Unsicherheit des Sollwertes $u(C_{ref})$ kombiniert mit der Messunsicherheit $u(Rw)$, die aus der Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors s_{Rw} resultiert. Werden mehrere Referenzwerte von CRM oder aus Ringversuchen verwendet, wird der quadratische Mittelwert (Root Mean Square, RMS_{bias}) der einzelnen Abweichungen der Labor-Mittelwerte bias berechnet.

Die Berechnung der erweiterten Messunsicherheit gliedert sich in folgende Teilschritte:

$$RMS_{bias} = \sqrt{(\sum(bias_i)^2)/n} \quad (2) \text{ zur Bestimmung der systematischen Abweichungen}$$

$$bias = C_{Lab} - C_{Ref} \quad (3)$$

mit C_{Lab} Messwert Labor und C_{Ref} zertifizierter Referenzwert oder Ringversuchsmittelwert

$$u(bias) = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2} \quad (4) \text{ in Kombination mit der Unsicherheit des Referenzwertes}$$

Wenn nur ein zertifiziertes Referenzmaterial gemessen oder nur an einem Ringversuch teilgenommen wurde, so wird die Standardunsicherheit dieser Messung ebenfalls zur Unsicherheit der systematischen Laborabweichung ergänzt:

$$u(bias) = \sqrt{bias^2 + s_{bias}^2 / n + u(C_{ref})^2} \quad (5)$$

Zusammenfassung der Unsicherheiten

$$u_c = \sqrt{u(Rw)^2 + u(bias)^2} \quad (6)$$

Die erweiterte Messunsicherheit wird dann

$$U = 2 \cdot u_c \quad (7) \text{ für etwa 95 \% statistische Sicherheit}$$

Die Probeninhomogenität des Untersuchungsmaterials ist hierbei noch getrennt zu berücksichtigen (siehe Kap. 1.5).

1.5 Messunsicherheiten bei bodenanalytischen Untersuchungen

Ergebnisse, die aus wiederholten Analysen ein und derselben Bodenprobe oder aus Analysen verschiedener Proben einer Grundgesamtheit hervorgehen, unterliegen Streuungen.

Die Ursachen können einerseits verfahrensbedingt sein, vom Gerät und dem Personal abhängen aber auch probenbedingt sein, da im Bereich der Bodenanalytik mit erheblichen Inhomogenitäten gerechnet werden muss.

Die Ergebnisse unterliegen einer Verteilung, so dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten bestimmter Ergebnisse unterschiedlich ist und Aussagen über die Zuverlässigkeit nur Wahrscheinlichkeitsaussagen darstellen.

Im Bereich komplexer Messvorgänge bei Bodenuntersuchungen kann man nicht davon ausgehen, dass alle Einflussgrößen, welche die Messgröße beeinflussen immer bekannt sind.

Aufgrund von Inhomogenitäten ergibt sich die Schwierigkeit, aus einer begrenzten Anzahl von untersuchten Proben eine repräsentative Aussage über eine Grundgesamtheit (z.B. ein Haufwerk von Bodenaushub) zu erhalten. Eine repräsentative Aussage ist dann nur über eine statistische Untersuchung des Probennahmeverfahrens möglich.

Die folgenden Ausführungen beziehen sich daher nur auf eine Probe, die vor der Analyse aus der homogenisierten Laborprobe entnommen werden muss. Die entsprechenden Ergebnisse liefern nur eine Aussage über den Gesamtgehalt des Analyten in der homogenen Analysenprobe, erlauben aber bereits keine Aussage zu eventuellen Inhomogenitäten innerhalb der Laborprobe. Dieser Beitrag muss ggf. separat erfasst und in die Gesamtunsicherheit des Messergebnisses einbezogen werden. Sind zusätzliche Unsicherheitsbeiträge aus der Probennahme bekannt und ist diese Unsicherheit für das Analyseergebnis relevant, kann diese in die Gesamtunsicherheit des Analysenwertes eingerechnet werden.

Ein besonderes Problem besteht deshalb darin, dass die Erstellung von Unsicherheitsbudgets nach GUM („Bottom-Up-Methode“) nicht unbedingt eine umfassende Aussage zur Messunsicherheit gestattet, da hier nur die Parameter berücksichtigt werden können, die auch bekannt oder zumindest ihrer Größe nach abgeschätzt werden können.

Im Bereich der chemischen Analytik kommt folgendes erschwerende Problem hinzu:

Die Mehrzahl der Analysen wird heutzutage mit Hilfe instrumenteller Methoden durchgeführt. Das bedeutet, dass die zu „messende“ Größe wie z. B. ein Massenanteil oder eine Konzentration nur indirekt über die Messung einer physikalischen Größe erfolgt. Dieser Messvorgang ist im Allgemeinen mit hoher Präzision und Richtigkeit möglich.

Vielmehr sind es Schritte wie die Probenahme, die Probenvorbereitung und die gesamte chemische Probenvorbereitung, bei denen eine Vielzahl von keineswegs immer bekannten Parametern das Analyseergebnis z. T. maßgeblich beeinflussen kann.

2. Ermittlung der Messunsicherheiten mit Ringversuchsdaten

Eine globale Berücksichtigung aller Einflussparameter ist aber über die „Top-Down-Methode“ möglich, bei der über die Analyse einer Vergleichsprobe oder aus Ringversuchsergebnissen auf systematische Abweichungen geschlossen werden kann. Hierbei werden alle Einflussgrößen zusammenfassend berücksichtigt.

Im Folgenden wird die Vorgehensweise der „Top-Down-Methode“ unter Verwendung von Ringversuchsergebnissen beschrieben.

Die Ermittlung einer Messunsicherheit ist dabei an folgende Voraussetzungen gebunden:

- Wiederholstandardabweichung ist mit der des Ringversuchs vergleichbar
- Vergleichbare Zusammensetzung von Analysenprobe und Ringversuchsprobe
- Gleiche systematische Effekte bei der Analyse der Laborprobe und der Ringversuchsprobe
- Gleiches Analysenverfahren bei Ringversuch und Untersuchung der Laborprobe
- Im Ringversuch sollten sämtliche Variabilitäten des Labors miterfasst werden
- Das Labor muss am Ringversuch teilgenommen haben

- Das Labor arbeitet normgerecht und erfüllt die Bedingungen
- Systematische Abweichungen des Labors müssen innerhalb des zulässigen Streubereiches (Toleranzbereich) des Ringversuchsergebnisses liegen.

Eine „Wiederholstandardabweichung“ s_r , ermittelt im Ringversuch oder laborintern unter möglichst identischen Bedingungen ist allein i. A. kein geeigneter Schätzwert für eine Messunsicherheit, da sie wesentliche Unsicherheitsbeiträge nicht erfasst.

2.1 Validierungsringversuche

Bei Normverfahren werden Richtigkeit und Präzision in der Regel im Ringversuch ermittelt (siehe ISO 5725-2). Von den dabei ermittelten Verfahrenskenndaten eignet sich die sog. „Vergleichsstandardabweichung“ s_R als Schätzwert für die Messunsicherheit. Da sie bereits systematische Effekte durch unterschiedliche Arbeitsweisen der beteiligten Laboratorien beinhaltet, ist eine zusätzliche Einrechnung systematischer Unsicherheitsbeiträge i. A. nicht erforderlich.

In der internationalen technischen Spezifikation ISO/TS 21748 *Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation* vom März 2004 sind die genauen Bedingungen festgelegt, unter denen ein Laboratorium die Vergleichsstandardabweichung s_R als Schätzwert für die Messunsicherheit der mit dem festgelegten Verfahren erhaltenen Messergebnisse verwenden kann. Folgende Voraussetzungen muss das Labor erfüllen:

Normkonformes Arbeiten

- 1 Übereinstimmung der Messbedingungen und -proben mit denen im Ringversuch
- 2 Verträglichkeit von Richtigkeit und Präzision des Analysenverfahrens mit den Ringversuchsdaten

Forderung 2 bedeutet, dass das Labor eine Überprüfung der Richtigkeit und Präzision hinsichtlich Verträglichkeit mit den Ringversuchsdaten s_r und s_R vornehmen muss. Zu diesem Zweck kann das Labor z. B. Mehrfachmessungen an einer geeigneten Referenzprobe durchführen.

Sind n_{Lab} die Anzahl der Messungen, s_{Lab} die Standardabweichung der Messreihe und $\Delta = \bar{x}_{\text{Lab}} - x_{\text{ref}}$ die festgestellte Abweichung des Mittelwertes der Messreihe vom Referenzwert, so ist Verträglichkeit gegeben wenn $s_{\text{Lab}} \approx s_R$ und die systematische Abweichung Δ kleiner oder gleich ist:

$$|\Delta| \leq 2 \sqrt{\frac{s_r^2}{n_{\text{Lab}}} + (s_R^2 - s_r^2)}. \quad (8)$$

2.2 Ringversuche zur Eignungsprüfung (Proficiency testing)

Hat das Laboratorium sich mit einem Prüfverfahren im Rahmen von Eignungsprüfungen erfolgreich an Ringversuchen beteiligt, so kann es die Ergebnisse verwenden, um seine Messunsicherheit abzuschätzen. Hierfür werden im Folgenden einige einfache Ansätze beschrieben. Alternativ bieten Ringversuche zur Eignungsprüfung die Möglichkeit, eine anderweitig ermittelte Messunsicherheit zu überprüfen.

2.2.1 Referenzwert gegeben

Vom Veranstalter des Ringversuchs ist ein Referenzwert (Sollwert) x_{ref} einschließlich Standardunsicherheit $u(x_{\text{ref}})$ vorgegeben. Das Labor hat n_{Lab} Ergebnisse mit dem Mittelwert \bar{x}_{Lab} und der Standardabweichung s_{Lab} vorgelegt. Aus diesen Daten werden folgende Kenngrößen berechnet:

die Differenz Δ_{RV} zwischen dem Mittelwert der Messwerte des Labors und dem Referenzwert

$$\Delta_{\text{RV}} = \bar{x}_{\text{Lab}} - x_{\text{ref}} \quad (9)$$

die Standardunsicherheit $u(\Delta_{\text{RV}})$ dieser Differenz

$$u(\Delta_{\text{RV}}) = \sqrt{\frac{s_{\text{Lab}}^2}{n_{\text{Lab}}} + u(x_{\text{ref}})^2} \quad (10)$$

Diese Kenngrößen kommen grundsätzlich für eine Korrektur von \bar{x}_{Lab} mit der Wiederfindung $Q_{\text{RV}} = \bar{x}_{\text{Lab}} / x_{\text{ref}}$ gemäß Gleichung (10) in Betracht. Wegen der fraglichen Übertragbarkeit der in der „Momentaufnahme“ eines einzigen Ringversuchs festgestellten systematischen Abweichung auf künftige Messungen wird jedoch empfohlen, im Zweifelsfall von einer Korrektur abzusehen und stattdessen die festgestellte Abweichung als Unsicherheitsbeitrag einzurechnen.

Anmerkung:

Hat ein Labor die Messunsicherheit für sein Verfahren bereits anderweitig ermittelt, so können Ringversuchsergebnisse zur Überprüfung dieser Messunsicherheit verwendet werden. Dabei wird geprüft, ob die Differenz Δ_{RV} zwischen dem Mittelwert der Messwerte des Labors und dem Referenzwert signifikant ist. Zu diesem Zweck wird die Messunsicherheit $u(\bar{x}_{\text{Lab}})$ des Mittelwertes benötigt. Hierbei sind systematische Unsicherheitsbeiträge zu beachten, weshalb der bekannte Faktor $1/\sqrt{n}$ dafür in der Regel nicht anwendbar ist.

2.2.2 Referenzwert nicht gegeben

In diesem Fall wird behelfsweise der vom Veranstalter des Ringversuchs ermittelte Bezugswert – in der Regel der Mittelwert $\langle x_{\text{RV}} \rangle$ der Ergebnisse aller Teilnehmer, ggf. ausreißerbereinigt – anstelle eines Referenzwertes verwendet, als dessen Unsicherheit die Standardabweichung $s_{\text{RV}} / \sqrt{n_{\text{RV}}}$ dieses Mittelwertes. Hierbei ist s_{RV} die Standardabweichung der Labor-mittelwerte, die zum Bezugswert beitragen, n_{RV} ihre Anzahl. Aus diesen Daten werden folgende Kenngrößen der (eingeschränkten) Richtigkeitskontrolle berechnet:

- die Differenz Δ_{RV} zwischen dem Mittelwert der Analysenergebnisse des Labors und dem Bezugswert

$$\Delta_{\text{RV}} = \bar{x}_{\text{Lab}} - \langle x_{\text{RV}} \rangle \quad (11)$$

- die Standardunsicherheit $u(\Delta_{\text{RV}})$ dieser Differenz

$$u(\Delta_{\text{RV}}) = \sqrt{\frac{s_{\text{Lab}}^2}{n_{\text{Lab}}} + \frac{s_{\text{RV}}^2}{n_{\text{RV}}}} \quad (12)$$

Auf Grundlage dieser Kenngrößen wird dann wie in Fall 2.2.1 verfahren, wobei hier aufgrund der mangelnden Information über die Richtigkeit des Bezugswertes von einer Korrektur auf jeden Fall abgesehen werden sollte. In diesem Fall wird die festgestellte Differenz zwischen

dem Mittelwert der Analyseergebnisse des Labors und dem Bezugswert als Unsicherheitsbeitrag eingerechnet.

3. Literatur

- [1] DIN V EN V 13005: 2. Ausgabe: 06.99 "Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen" (Deutsche Übersetzung des „Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), First Edition, 1993, corrected and reprinted 1995, International Organization for Standardization (Genf“). Beuth Verlag, Berlin
- [2] Hess. Landesamt für Umwelt und Geologie (2002). Handbuch Altlasten, Bd. 7, Teil 6 „Angaben der Messunsicherheit bei Feststoffuntersuchungen aus dem Altlastenbereich“.
- [3] NORDTEST (2004). Magnusson, B., Näykki, T., Havard, H., Krysell, M. NORDTEST-Report TR 537: Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories (www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf)

Anhang A1 Beispiel für Berechnung einer Messunsicherheit aus Validierungsringversuchsdaten nach ISO/TS 217482

Bestimmung von Kupfer in Boden nach einem genormten Verfahren

Messgröße: Massenanteil $w(\text{Cu})$ an Kupfer in mg/kg

Für dieses Verfahren liegen Daten zur Genauigkeit (Verfahrenskennwerte) vor, die von Anwendern zur Ermittlung der Messunsicherheit ihrer Ergebnisse verwendet werden können

Die Verfahrenskennwerte Richtigkeit und Präzision wurden durch einen Ringversuch nach ISO 5725³ folgendermaßen ermittelt:

Messobjekt: Ringversuchsprobe mit zertifiziertem Referenzwert $w(\text{Cu})_{\text{ref}} = 3,22 \text{ mg/kg}$;

Teilnehmer: $p = 8$ Laboratorien

Jeder Mittelwert \bar{w}_i wird aus $n = 5$ Einzelmessungen berechnet.

Gesamtmittelwert über alle 8 Laboratorien:

Der Datensatz wurde auf Ausreißer und statistische Homogenität getestet.

Labor	Mittelwerte aus 5 Messungen	STD der Einzelwerte
1	3,241	0,028
2	3,202	0,016
3	3,310	0,010
4	3,203	0,032
5	3,216	0,030
6	3,290	0,023
7	3,247	0,021
8	3,257	0,006

$$\bar{w} = 3,246$$

Für die Ermittlung der Verfahrenspräzision und ihre Anwendung in der Praxis werden folgende statistische Größen (experimentelle Varianzen) benötigt:

- s_1^2 die Wiederholvarianz der Laboratorien und ihr Mittelwert s_r^2
- s_L^2 die Zwischen-Labor-Varianz (Labor-Labor-Variabilität unter Vergleichsbedingungen)
- s_R^2 die Gesamtvarianz (nach ISO 5725: Vergleichsvarianz)

Diese Größen lassen sich durch eine Varianzanalyse der Ringversuchsergebnisse (ANOVA) ermitteln:

² ISO/TS 21748 Vornorm, 2004-03: Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. ISO International Organization for Standardization, Genf. (Leitfaden zur Verwendung der Schätzwerte der Wiederholpräzision, der Vergleichpräzision und der Richtigkeit beim Schätzen der Messunsicherheit)

³ ISO 5725 (Teile 1- 6) "Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen". International Organization for Standardization, Genf

Mittlere Wiederholvarianz („im-Labor-Variabilität“):

$$s_r^2 = \frac{1}{p} \cdot \sum_{i=1}^p s_i^2 = (0,0226)^2 \quad (\text{A } 1)$$

(s_i : Wiederholstandardabweichung im Labor i , p : Anzahl der Teilnehmer)

Zwischen-Labor-Varianz (Labor-Labor-Variabilität, Vergleichsbedingungen)

$$s_L^2 = \frac{1}{p-1} \left(\sum_{i=1}^p (\bar{w}_i - \bar{\bar{w}})^2 \right) - \frac{s_r^2}{n} = (0,0381)^2 \quad (\text{A } 2)$$

Gesamtvarianz:

$$s_R^2 = s_L^2 + s_r^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{w}_i - \bar{\bar{w}})^2 + \left(1 - \frac{1}{n} \right) s_r^2 \quad (\text{A } 3)$$

(s_L : Zwischen-Labor-Standardabweichung)

Vergleichsstandardabweichung (Präzision):

$$s_R = \sqrt{s_L^2 + s_r^2} = 0,0443 \quad (\text{A } 4)$$

Ergebnis: Schätzwerte für die Verfahrenskennwerte nach ISO 5725

Richtigkeit (systematische Abweichung):

$$\Delta = \bar{\bar{w}} - w_{\text{ref}} = 0,026 \quad (\text{A } 5)$$

Präzision

$$s_R = \sqrt{s_L^2 + s_r^2} = 0,0443 \quad (\text{A } 6)$$

Signifikanz-Test für die systematische Abweichung :

$$|\Delta| \leq 2 \sqrt{\frac{s_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n} \right) s_r^2}{p} + s^2(w_{\text{ref}})} \quad (\text{A } 7)$$

Varianz des Gesamtmittelwerts

Varianz des Referenzwerts

Die Varianz des Referenzwertes wird nach ISO 5725-4⁴ nicht berücksichtigt.

Test-Ergebnis:

Die systematische Abweichung ist nicht signifikant (0,026 < 0,028).

⁴ [ISO 5725-4](#) Norm , 1994-12. Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen - Teil 4: Grundlegendes Verfahren zur Schätzung der Richtigkeit eines Meßverfahrens

Verwendung der Verfahrenskennwerte zur Abschätzung der Unsicherheit von Ergebnissen eines Labors mit dem Verfahren (nach ISO/TS 21748):

Das Labor kann die Verfahrenskennwerte zur Abschätzung der Unsicherheit seiner Ergebnisse verwenden, wenn:

- 1 die Wiederholstandardabweichung s_l des Labors mit der des Verfahrens verträglich ist:
- 2 die systematische Abweichung Δ_l des Labors von w_{ref}^* mit der Zwischen-Labor-Standardabweichung s_L verträglich ist:

Der Nachweis der 2. Forderung kann durch m Messungen mit einem zertifizierten Referenzmaterial mit einem Kontrollergebnis w_{ref}^* nahe bei w_{ref} erbracht werden.

Durch die Erfüllung der folgenden Forderung wird sicher gestellt, dass die systematische Abweichung des Labors im Rahmen der systematischen Abweichungen bleibt, die beim Ringversuch auftraten:

$$|\Delta_l| \leq 2 \sqrt{\frac{s_l^2}{m} + u^2(w_{ref}^*) + s_L^2} \quad (A 8)$$

Nach ISO/TS 21748 und unter der Annahme, dass Δ nicht signifikant ist (keine Korrektur), gilt dann für ein Messergebnis w des Labors:

$$\text{mit } \Delta = \bar{\bar{w}} - w_{ref} \quad (A 9)$$

und

$$u^2(\Delta) = u^2(\bar{\bar{w}}) + u^2(w_{ref}) = \frac{s_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) \cdot s_r^2}{p} + u^2(w_{ref}) \quad (A 10)$$

Nach ISO 5725 werden zwei Parameter, die Richtigkeit und die Präzision, zur Angabe der Genauigkeit verwendet. Hier wird nach GUM daraus ein Parameter, die Unsicherheit ermittelt.

Insgesamt:

$$u^2(w) = s_R^2 + \frac{s_R^2 - \left(1 - \frac{1}{n}\right) s_r^2}{p} + u^2(w_{ref}) + \Delta^2 \quad (A 11)$$

Ist in den meisten Fällen erheblich kleiner als s_R^2

Daher gilt in guter Näherung:

$$u^2(w) = s_R^2; \quad u(w) = s_R \quad (A 12)$$

Standardmessunsicherheit zum Laboregebnis für den Massenanteil w

- bei Durchführung einer Messung (mit Kontrollmessung):

$$u(w) = s_R = \sqrt{s_L^2 + s_r^2} = 0,0443 \quad \% \quad (A 13)$$

- bei Durchführung von $m = 10$ Messungen:

$$u(w) = \sqrt{s_L^2 + \frac{s_r^2}{m}} = 0,0387 \quad \% \quad (A 14)$$

wobei s_l gleich s_r gesetzt wird.

Angabe der Ergebnisse mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$, mit $U(w) = 2 \cdot u(w)$

$$w(\text{Cu}) = 3,24 \pm 0,09 \text{ mg/kg} \quad \text{zu (23)}$$

oder

$$w(\text{Cu}) = 3,24 \pm 0,08 \text{ mg/kg} \quad \text{zu (24)}$$

Bei Verwendung der Parameter-Messunsicherheit für die Bestimmung von Kupfer in Boden von 20 % ergibt sich eine Messunsicherheit von:

$$w(\text{Cu}) = 3,24 \pm 0,65 \text{ mg/kg}$$

Anhang A2 Anleitung zur Bestimmung der Messunsicherheit aus Ringversuchsdaten

Schritt 1: Ringversuchsplanung nach ISO 5725 / ISO TS 21748

- Festlegung der Anzahl p der teilnehmenden Laboratorien
- Festlegung der Anzahl n Parallelanalysen pro Labor
- Bei Eignungstest-Untersuchungen: Bereitstellung einer Referenzprobe mit Sollwert W_{ref}

Schritt 2: Bereitstellung der Kenndaten aus der Ringversuchsauswertung

- Labormittelwerte aus je n Parallelanalysen
- Mittlere Wiederholvarianz s_r^2 der Laboratorien
- Zwischen-Labor-Varianz s_L^2
- Gesamtmittelwert x_{ref} von p Labormittelwerten

Schritt 3: Prüfung auf Verträglichkeit der Laborkenndaten mit den Ringversuchskennwerten

- Vergleich Labor - Wiederholstandardabweichung mit der Verfahrensstandardabweichung
- Vergleich systematische Abweichung des Labors mit Zwischen-Labor-Standardabweichung

Schritt 4: Berechnung der Teilbeiträge zur Gesamtunsicherheit

- Berechnung der Richtigkeit Δ aus dem Ringversuch (Soll – Ist – Differenz)
- Berechnung der Präzision s_R aus dem Ringversuch

Schritt 4: Berechnung der Gesamtunsicherheit

- Zusammenfassung von Präzision s_R und Richtigkeit Δ zur Gesamtunsicherheit $U(w)$

Angabe der Ergebnisse mit dem Erweiterungsfaktor $k = 2$, mit $U(w) = 2 \cdot u(w)$

z. B. $w(\text{Cu}) = x_{\text{Lab}} \pm U(w)$