DAkkS
Deutsche
Akkreditierungsstelle

Leitfaden zur Schätzung der Messunsicherheit gemäß Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17025 für Prüflaboratorien auf dem Gebiet der chemischen Analytik in den Bereichen Gesundheitlicher Verbraucherschutz, Agrarsektor, Chemie und Umwelt

---

71 SD 4 016 | Revision 1.0| 19. Januar 2017

zurückgezogen am 20.12.2023

Geltungsbereich:

In diesem Leitfaden sind allgemeine Regeln, Richtlinien und Beispiele zu Verfahren für die Schätzung der Messunsicherheit dargelegt. Sie sollen eine fachgebietsübergreifende Harmonisierung der Anforderungen und Vorgehensweise bei der Akkreditierung von Prüflaboratorien auf dem Gebiet der chemischen Analytik in den Bereichen Gesundheitlicher Verbraucherschutz, Agrarsektor, Chemie und Umwelt sicherstellen.

Sie wenden sich sowohl an die Prüflaboratorien als auch an die Begutachter der DAkkS.

Datum der Bestätigung durch den Akkreditierungsbeirat: 10.01.2017

In diesem Dokument wird im Interesse der Lesbarkeit grundsätzlich die männliche Form von Funktionsbezeichnungen verwendet; dies schließt die weibliche Form ein.

Inhaltsverzeichnis

1 Zweck / Geltungsbereich ... 3

2 Begriffe ... 3

3 Grundlagen ... 5

4 Teilbereiche der Messunsicherheit ... 6

4.1 Unsicherheitsbeiträge aus der Probenahme (A) ... 6
4.2 Unsicherheitsbeiträge aus der Gewinnung einer Analysenprobe (B) ... 6
4.3 Unsicherheitsbeiträge aus der Vorbereitung der Analysenprobe zur Messprobe (C) ... 7
4.4 Unsicherheitsbeiträge aus der Bestimmung des Messwertes aus der Messprobe (D) ... 7

5 Ermittlung der Messunsicherheit in der Praxis ... 8

5.1 Relevante und signifikante Unsicherheitsbeiträge ... 8
5.2 Indirekte Ansätze ... 8
5.3 Direkter Ansatz ... 9
5.4 Häufigkeit der Bestimmung der Messunsicherheit ... 10

6 Berechnung der Messunsicherheit ... 10

7 Darstellung der Messunsicherheit ... 10

8 Literatur ... 11

zurückgezogen am 20.12.2023

1 Zweck / Geltungsbereich

In der DIN EN ISO/IEC 17025:2005 wird in Abschnitt 5.4.6.2 gefordert, dass Prüflaboratorien über Verfahren für die Schätzung der Messunsicherheit verfügen und diese anwenden müssen.

In diesem Leitfaden sind allgemeine Regeln, Richtlinien und Beispiele zu Verfahren für die Schätzung der Messunsicherheit dargelegt. Sie sollen eine fachgebietsübergreifende Harmonisierung der Anforderungen und Vorgehensweise bei der Akkreditierung von Prüflaboratorien auf dem Gebiet der chemischen Analytik in den Bereichen Gesundheitlicher Verbraucherschutz, Agrarsektor, Chemie und Umwelt sicherstellen.

Sie wenden sich sowohl an die Prüflaboratorien als auch an die Begutachter der DAkkS.

2 Begriffe

Analysenprobe	aus der Laborprobe gewonnene Probe(n) oder Teilprobe(n), für die Messung
Größe	Eigenschaft eines Phänomens, eines Körpers oder einer Substanz, wobei die Eigenschaft einen Wert hat, der durch eine Zahl und eine Maßeinheit/Referenz ausgedrückt werden kann [2]
Größenwert	Einer Größe zugeordnete Kombination aus einer Zahl und einer Maßeinheit/Referenz [1]
Laborprobe	Probe(n) oder Teilprobe(n), die dem Labor zur Verfügung gestellt wird/werden
Messabweichung	Messwert minus einem Referenzwert [2]
Messergebnis	Menge von Größenwerten, die einer Messgröße zugewiesen sind, zusammen mit jeglicher verfügbarer relevanter Information [2]
Messgröße	Größe, die gemessen werden soll [2]
Messpräzision	Ausmaß der Übereinstimmung von Anzeigen oder Messwerten, die durch wiederholte Messungen an denselben oder ähnlichen Objekten unter vorgegebenen Bedingungen erhalten wurden [2]
Messprobe	aus der Analysenprobe gewonnene Probe(n) oder Teilprobe(n), die zur Messung verwendet wird/werden
Messrichtigkeit	Ausmaß der Annäherung des Mittelwerts einer unendlichen Anzahl wiederholter Messwerte an einen Referenzwert [2]

zurückgezogen am 20.12.2023

Messung	Prozess, bei dem einer oder mehrere Größenwerte, die vernünftigerweise einer Größe zugewiesen werden können, experimentell ermittelt werden 1) [2]
Messunsicherheit	nichtnegativer Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die der Messgröße auf der Grundlage der benutzten Information beigeordnet ist [2]
Messwert	Größenwert, der ein Messergebnis repräsentiert [2]
Referenzwert	Größenwert, der als Grundlage für den Vergleich mit Werten von Größen gleicher Art verwendet wird [2] z. B.: - Wert eines zertifizierten Referenzmaterials; - nicht zertifizierter, vom Kunden vorgegebener Referenzwert einer definierten Probe; - durch Eignungsprüfung (z. B. Ringversuch) bestimmter Referenzwert; - durch unterschiedliches Verfahrensprinzip oder auch gravimetrische Einwaage bestimmter Referenzwert; Der Referenzwert ist nicht zwangsläufig der wahre Wert.
Wahrer Wert	Größenwert, der mit der Definition einer Größe in Übereinstimmung ist [2] Anmerkung: Der wahre Wert würde bei einer idealen Messung erhalten werden. Wahre Werte sind ihrer Natur nach nicht bestimmbar.

1) in der Analytik wird eine Probe, die zur Analyse abgegeben wurde, häufig einer Serie von chemischen und/oder physikalischen Behandlungen unterzogen, um sie in eine Form zu bringen, in der sie in ein Messinstrument gegeben werden kann. Diese Schritte werden als Teil des Messprozesses aufgefasst. (Quelle: EURACHEM – Terminologie bei analytischen Messungen – eine Einführung in den VIM 3; Ausgabe: 2013)

zurückgezogen am 20.12.2023

3 Grundlagen

Die Kenntnis der Messunsicherheit ist unerlässlich, um beurteilen zu können, ob ein Messwert für einen bestimmten Zweck geeignet ist.
„Bei der Schätzung der Messunsicherheit müssen alle Unsicherheitskomponenten, die für den betreffenden Fall von Bedeutung sind, in Betracht gezogen werden, wobei angemessene Auswertungsverfahren zu verwenden sind“ (DIN EN ISO/IEC 17025, 5.4.6.3). Dies betrifft systematische und zufällige Unsicherheitskomponenten.

Die Messunsicherheit eines Messverfahrens kann zahlreiche Komponenten enthalten. Um eine praxisnahe Hilfestellung zu geben, werden in diesem Dokument verschiedene Aspekte der Messunsicherheitsermittlung abgegrenzt.

Die Schätzung der Messunsicherheit kann indirekt über einen Modellierungsansatz, indirekt über einen integrativen Ansatz oder über einen direkten Ansatz vorgenommen werden:

Modellierungsansatz:

Beim Modellierungsansatz wird – wie im GUM [1] und in einem EURACHEM/CITAC-Leitfaden [3] beschrieben – ein Modell der Messung erstellt. Dabei kann der Messvorgang in einzelne Module zerlegt werden, für die dann jeweils die Einzelunsicherheiten ermittelt werden. Der Modellierungsansatz liefert entweder eine Messunsicherheit für das Gesamtverfahren oder Unsicherheitsbeiträge von einzelnen Modulen des Gesamtverfahrens, die nach dem Gesetz der Unsicherheitsfortpflanzung zu einer Gesamtunsicherheit kombiniert werden.

Integrativer Ansatz:

Bei diesem indirekten Ansatz werden mehrere Unsicherheitsquellen integrativ erfasst. Beispiele für diesen Ansatz sind im Detail im NORDTEST Technical Report TR 569 „Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories” [4] und in der internationalen Norm DIN ISO 11352 „Wasserbeschaffenheit – Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten“ [5] beschrieben.

Direkter Ansatz:

Beim direkten Ansatz werden die Streuung und systematischen Messabweichungen von Messergebnissen in gebündelter Weise in einem Experiment untersucht. Dieser Ansatz ist im Detail in der internationalen Norm DIN EN ISO 20988 „Luftbeschaffenheit – Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit“ [6] beschrieben.

zurückgezogen am 20.12.2023

Generell gilt:

Der Aufwand und das Verfahren zur Ermittlung der Messunsicherheit richten sich in erster Linie nach den Anforderungen an den Messwert. Diese können sich aus gesetzlichen Vorgaben, Risikoabschätzungen, Kundenanforderungen etc. ergeben.

4 Teilbereiche der Messunsicherheit

Wesentliche Unsicherheitsbeiträge können aus folgenden Teilbereichen stammen:

A) Probenahme aus der Gesamtheit des Prüfobjektes

B) Gewinnung einer Analysenprobe als repräsentative Teilprobe

C) Vorbereitung der Analysenprobe zur Messprobe

D) Bestimmung des Messwertes aus der Messprobe

Für die Schätzung der Messunsicherheit sind alle in der Verantwortung der Konformitätsbewertungsstelle vorgenommenen Prozessschritte zu berücksichtigen..

Bei der Ermittlung der Messunsicherheit sind Beiträge für die Teilbereiche A bis D ggf. getrennt zu betrachten. Bei der Angabe der Messunsicherheit im Prüfbericht muss ersichtlich sein, auf welche Teilbereiche sich die angegebene Messunsicherheit bezieht. Bei der Angabe der Messunsicherheit müssen grundsätzlich die Teilbereiche C und D berücksichtigt werden.

4.1 Unsicherheitsbeiträge aus der Probenahme (A)

Die Ermittlung von Beiträgen aus der Probenahme kann besonders aufwändig sein.

Ist eine Ermittlung von Beiträgen aus der Probenahme nicht möglich, so sollte darauf hingewiesen werden, dass die Unsicherheit der Probenahme nicht ermittelt wurde und im Rahmen der Abschätzung der Messunsicherheit auch nicht berücksichtigt wurde.

Oft kann die Unsicherheit der Probenahme – insbesondere hinsichtlich systematischer Abweichungen und aufgrund der Heterogenität des Prüfobjektes - nur aus einer Expertenschätzung ermittelt werden. Ist dies der Fall, ist die Grundlage dieser Schätzung anzugeben.

Wenn konkrete Messwerte vorliegen, z. B. die Ergebnisse einer für das zu beprobende Prüfobjekt repräsentativen Anzahl unabhängiger Laborproben, die einzeln bestimmt wurden, kann ein probenahmebedingter Unsicherheitsbeitrag abgeschätzt werden.

4.2 Unsicherheitsbeiträge aus der Gewinnung einer Analysenprobe (B)

Die Unsicherheit, die aus der Verteilung des Analyten in der Laborprobe resultiert, muss berücksichtigt werden. Falls technische Maßnahmen zur Verringerung einer ggf. vorliegenden

zurückgezogen am 20.12.2023

Inhomogenität erforderlich sind (wie z. B. Mahlen der Laborprobe), muss die daraus resultierende Unsicherheit ebenfalls berücksichtigt werden.

4.3 Unsicherheitsbeiträge aus der Vorbereitung der Analysenprobe zur Messprobe (C)

Die Beiträge zur Messunsicherheit, die sich aus der Probenvorbereitung ergeben, müssen berücksichtigt werden, z. B. aus Aufschlüssen, Extraktionen, Anreicherungen, Derivatisierungen und Clean-ups.

4.4 Unsicherheitsbeiträge aus der Bestimmung des Messwertes aus der Messprobe (D)

Die Beiträge zur Messunsicherheit, die sich aus der Bestimmung des Messwertes ergeben, müssen berücksichtigt werden, z. B. aus:

- Wägungen
- Volumenmessungen
- Verdünnungsschritten (Kalibrierung von Pipetten, insbesondere Kolbenhubpipetten, Messkolben)
- Präzision des Messsignals der Probenlösung (in Abhängigkeit von der Analytkonzentration, der Verfahrensschritte, der Homogenität der Probe)
- Reinheit der Kalibriersubstanzen
- Feuchtegehalte
- Kalibrierlösungen, Referenzmaterialien
- Nichtlinearität der Kalibrierfunktion
- Selektivität des Messsignals
- Physikalischen und chemischen Interferenzen des Messsignals
- Untergrundkorrekturen
- Drift des Messsignals, Lang- und Kurzzeitzeitstabilität
- Kontaminationen (Blindwerte)
- Verluste der Analyten (Wiederfindungsraten)

zurückgezogen am 20.12.2023

5 Ermittlung der Messunsicherheit in der Praxis

5.1 Relevante und signifikante Unsicherheitsbeiträge

Die Grundlage der Ermittlung bildet die systematische Zusammenstellung aller Unsicherheitsquellen, die für das betrachtete Untersuchungsverfahren relevant sind. Ausgehend von dieser Zusammenstellung erfolgt eine Bewertung der Unsicherheitsquellen, wobei Unsicherheitsbeiträge, die keinen signifikanten Einfluss auf die Gesamtunsicherheit haben, vernachlässigt werden können.

So könnten für ein bestimmtes Untersuchungsverfahren u.a. folgende grundsätzlich relevanten Unsicherheitsquellen zusammengestellt werden:

(1) Wägeunsicherheiten
(2) Volumenunsicherheiten von Pipetten und Messkolben
(3) Dichteschwankungen
(4) Temperatureffekte
(5) metrologische Rückführung
(6) Homogenität des Probenmaterials
(7) Matrix des Probenmaterials
(8) (komplexe) Probenvorbereitungsschritte
(9) Stabilität des Messsignals
(10) Kalibrierung der Messeinrichtung

Wird bei der Bewertung festgestellt, dass z. B. die Unsicherheitsbeiträge zu 1) bis 5) im Vergleich zu den Unsicherheitsbeiträgen zu 6) bis 10) keinen signifikanten Einfluss auf die Gesamtunsicherheit haben, können diese vernachlässigt werden.

5.2 Indirekte Ansätze

Modellierungsansatz:

Dieser Ansatz ist im Detail im GUM [1] und für die chemische Analytik speziell im EURACHEM/CITAC-Leitfaden „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ [3] beschrieben.

Der erste Schritt ist die Aufstellung eines Modells der Messung. Für jeden Einzelschritt dieses Modells ist dann die Einzelunsicherheit zu ermitteln. Für die Darstellung der Einzelkomponenten wird ein Ursache-Wirkungsdiagramm (Fischgräten- oder Ishikawa-Diagramm) empfohlen. Aus den Unsicherheitskomponenten der Einflussfaktoren ergeben sich über die Sensitivitätskoeffizienten die Unsicherheitsbeträge für die Messung. Einige Einzelkomponenten ergeben sich aus der Validierung, für andere sind Expertenschätzungen notwendig. Für Details zur Vorgehensweise wird auf [3] verwiesen.

Besonderes Augenmerk ist auf die Ermittlung der Messrichtigkeit zu richten, da es oft schwierig ist, diese Abweichungen in den Einzelschritten zu erkennen.

Zurückgezogen am 20.12.2023

Die Ermittlung der Messrichtigkeit erfolgt in erster Linie durch Vergleich mit zertifizierten Referenzmaterialien mit möglichst ähnlicher Zusammensetzung wie die des Probenmaterials, der Anwendung des Standard-Additionsverfahrens oder durch Wiederfindungsexperimente. Systematische Abweichungen 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. In diesem Fall sind die Unsicherheiten der Korrekturen zu berücksichtigen.

Integrativer Ansatz:

Beim diesem indirekten Ansatz werden mehrere Unsicherheitsquellen integrativ erfasst. Beispiele für diesen Ansatz sind im Detail im NORDTEST Technical Report TR 569 „Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories" [4] und in der Internationalen Norm DIN ISO 11352 „Wasserbeschaffenheit – Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten" [5] beschrieben.

Zur Ermittlung der Messpräzision werden in der Regel die Ergebnisse der Qualitätskontrollprobenanalytik verwendet. Unsicherheitskomponenten, die bei der Qualitätskontrolle nicht ausreichend berücksichtigt werden, müssen zusätzlich ermittelt werden.

Die Messrichtigkeit wird nach Möglichkeit aus den Ergebnissen der Analytik zertifizierter Matrix-Referenzmaterialien bestimmt. Es können auch die Ergebnisse aus Vergleichsmessungen, Eignungsprüfungen oder von Wiederfindungsexperimenten Anwendung finden. Für die detaillierte Vorgehensweise wird auf [4] und [5] verwiesen.

Der integrative Ansatz deckt oftmals nur die Teilbereiche C und D (s. Abschnitt 4) ab, gegebenenfalls sind zusätzliche Abschätzungen für die Teilbereiche A und B notwendig.

5.3 Direkter Ansatz

Dieser Ansatz ist im Detail in der internationalen Norm DIN EN ISO 20988 „Luftbeschaffenheit – Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit" [6] beschrieben.

Beim direkten Ansatz werden die Streuung und systematischen Messabweichungen von Messergebnissen in gebündelter Weise in einem einzigen Experiment ermittelt. Eingangsdaten sind eine einzelne Reihe von Beobachtungen und die zugehörigen Referenzwerte. In der DIN EN ISO 20988 werden acht geeignete Experimente mit Ausführungsbeispielen beschrieben. Falls notwendig, werden Abweichungen, die nicht durch die Reihe von Messergebnissen berücksichtigt sind, durch fachkundige Beurteilungen ermittelt.

zurückgezogen am 20.12.2023

5.4 Häufigkeit der Bestimmung der Messunsicherheit

Prinzipiell sind die Messunsicherheiten der betrachteten Messgrößen, die mit einem Prüfverfahren bestimmt werden, einmalig abzuschätzen, dies kann z. B. im Rahmen der Validierung erfolgen.

Die Abschätzung muss überprüft werden, z. B. wenn

- interne oder externe Qualitätssicherungsmaßnahmen Hinweise auf Probleme geben
- sich neue Erkenntnisse ergeben
- wesentliche Änderungen am Analysenverfahren vorgenommen werden
- neue oder andere Analysengeräte eingesetzt werden

6 Berechnung der Messunsicherheit

Das Gesetz der Unsicherheitsfortpflanzung beschreibt die Kombination von unabhängigen Unsicherheitskomponenten durch Addition der Varianzen. Die Wurzel aus der Summe der Gesamtvarianzen ergibt die kombinierte Unsicherheit "uc", die mit dem Erweiterungsfaktor k multipliziert die erweiterte Messunsicherheit "U" ergibt.

Häufig kann ein Wert von k = 2 verwendet werden, der einem Überdeckungsintervall (Konfidenz-intervall) von etwa 95 % entspricht. K = 2 kann nur gewählt werden, wenn die Werte normal verteilt sind und die Zahl der effektiven Freiheitsgrade ausreichend groß ist.

Anmerkung: Andere Verteilungen besitzen andere k-Werte. Bei einer kleinen Zahl von Freiheitsgraden und annähernd normal verteilten Werten kann die t-(Student-) Verteilung benutzt werden.

7 Darstellung der Messunsicherheit

Aus der Darstellung der Messunsicherheit müssen folgende Informationen ersichtlich sein:

- die für die Ermittlung der Messunsicherheit verwendete Methode,
- den verwendeten Erweiterungsfaktor k bzw. das zu Grunde liegende Überdeckungsintervall,
- die in die Abschätzung einbezogenen Teilbereiche (z. B. mit oder ohne Probenahme) und
- ggf. vorliegende gesetzliche, normative oder anderweitig verbindliche Grundlagen zur Ermittlung der Messunsicherheit

Beispiel für die Angabe von Messwert und erweiterter Messunsicherheit, wobei der Beitrag der Probenahme nicht berücksichtigt ist:

Eisen: 1,78 mg/kg ± 0,10 mg/kg (k = 2)* *: Die erweiterte Messunsicherheit schließt die Probenahme nicht mit ein.

Messwert und Messunsicherheit sind mit der gleichen Einheit und mit der gleichen Anzahl an Dezimalstellen anzugeben.

zurückgezogen am 20.12.2023

8 Literatur

[1] “Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen”, Deutsche Übersetzung des Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), DIN V ENV 13005, Juni 1999, Beuth Verlag

[2] “Internationales Wörterbuch der Metrologie”, Grundlegende und allgemeine Begriffe und zugeordnetet Bestimmungen (VIM) – Deutsch-englische Fassung ISO/IEC-Leitfaden 99:2007, August 2012, Beuth Verlag

[3] “Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement”, QUAM:2012.P1, EURACHEM/CITAC Guide, 3rd edition, 2012, http://www.eurachem.org/

[4] NORDTEST Technical Report TR 537 ed. 3.1 “Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories”. http://www.nordtest.info.

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

[6] DIN EN ISO 20988:2007 – Luftbeschaffenheit – Leitlinien zur Schätzung der Messunsicherheit

zurückgezogen am 20.12.2023