

Berechnung der Messunsicherheit – Teil 1: Allgemeines und Grundbegriffe

C. Wippich, K. Pitzke

ZUSAMMENFASSUNG Die Berechnung der Messunsicherheit ist eine Voraussetzung für eine valide Messmethode. Da der wahre Messwert nie bekannt ist, erfolgt die Angabe eines Mess- bzw. Analysenwertes mit einer Unsicherheit. Die Grundlage zur Berechnung der Messunsicherheit bildet der Leitfaden ISO/IEC 98-3 „Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM). Es gibt zur Berechnung unterschiedliche Verfahren mit unterschiedlichem Erklärungsgehalt. Bewährt hat sich eine Methode, bei der alle Einflüsse auf die Parameter der Methode erfasst werden und anschließend ein mathematisches Modell mit allen Messwerten und Unsicherheiten aufgestellt wird. Dabei unterscheidet man zufällige und systematische Abweichungen sowie Abweichungen des Typs A und B. Aus den Unsicherheitskomponenten wird unter Berücksichtigung verschiedener Verteilungsfunktionen und den Sensitivitätskoeffizienten die kombinierte Standardunsicherheit berechnet. Die erweiterte Messunsicherheit erhält man nach Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor. In diesem ersten Teil des Artikels werden Begriffsdefinitionen und das Grundprinzip der Messunsicherheitsberechnung beschrieben, während im zweiten Teil näher auf die Ermittlung der Messunsicherheit bei Expositionsmessungen von Gefahrstoffen am Arbeitsplatz eingegangen wird.

Calculation of measurement uncertainty – Part 1: General information and basic concepts

ABSTRACT The calculation of the measurement uncertainty is a prerequisite for a valid measurement method. Since the true measured value is never known, a measured value is given with an uncertainty. The basis for the calculation of the measurement uncertainty is the ISO/IEC 98-3 „Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement“ (GUM). There are different methods for the calculation depending on the amount of information which are considered. A proven method is to determine all influences on parameters of a measurement method. These influences are introduced into a mathematical model including all measurement values and uncertainties. A distinction is made between random and systematic deviations, as well as type A and type B uncertainties. The combined standard uncertainty is calculated from the uncertainty components, considering various distribution functions and the sensitivity coefficients. The expanded uncertainty is obtained after multiplication by the coverage factor. In this first part of the article, definitions of terms, as well as basic principles of measurement uncertainty are described, while in the second part, the determination of measurement uncertainty in exposure measurements of hazardous substances at workplaces is discussed in further detail.

1 Einleitung

Jeder Messwert ist unsicherheitsbehaftet. Unabhängig davon, ob es sich um eine physikalische Messung, wie die Messung einer Strecke oder einer Geschwindigkeit, oder um einen Messwert aus der chemischen Analytik handelt. Im Vergleich zu beispielsweise einer Streckenmessung, bei der oft die Angabe der Standardabweichung des Messinstruments ausreicht, ist die Unsicherheitsangabe in der chemischen Analytik schwieriger, da unterschiedliche Parameter mit mehreren einzelnen Unsicherheitskomponenten berücksichtigt werden müssen. Diese resultieren z. B. aus der Einwaage von Substanzen, Volumenmessgeräten, Ablesungsgenauigkeiten, Gerätedrifts oder der Kalibration von Messgeräten. Der wahre Messwert ist und bleibt unbekannt. Je umfangreicher eine Messmethode ist, umso mehr Unsicherheitskomponenten müssen berücksichtigt werden. Die Angabe eines Analysen- bzw. eines Messergebnisses wird \pm Messunsicherheit angegeben. Dabei han-

delt es sich um ein Intervall, das zu einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (Signifikanz) den wahren Wert überdeckt [1, 2].

Die Berechnung der Messunsicherheit ist der finale Schritt zu einer validen Messmethode. Zudem ist die Messunsicherheitsbetrachtung eine Voraussetzung zur Akkreditierung nach der Norm DIN EN ISO/IEC 17025 [3]. Vor allem bei der Grenzwertüberprüfung nach Abwasserverordnung und im Trinkwasserbereich [4, 5] wird das Urteil, ob der obere Grenzwert überschritten (bzw. der untere Grenzwert unterschritten) wurde, maßgeblich davon beeinflusst, ob die Messunsicherheit berücksichtigt wurde [1, 4, 5]. Für Expositionen am Arbeitsplatz gibt es ebenfalls Vorschriften und Mindestanforderungen für Messverfahren bezüglich der Messunsicherheitsberechnung, die in der Norm DIN EN 482 [6] und in der Technischen Regel für Gefahrstoffe (TRGS) 402 [7] beschrieben werden. Die Messunsicherheit eines Verfahrens wird darüber hinaus verwendet, wenn verschiedene Labore, die ähnliche Verfahren zur Analyse anwenden, miteinander

der verglichen werden sollen, außerdem zur Verbesserung von Messmethoden.

Im Leitfaden ISO/IEC 98-3 „Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement“ (GUM) [2], auf dessen Grundlage man die Messunsicherheit berechnet, wird diese wie folgt definiert:

„Die Unsicherheit des Ergebnisses einer Messung reflektiert den Mangel an einem genauen Wissen über den Wert der Messgröße. Das Ergebnis einer Messung ist auch nach der Korrektur einer erkannten systematischen Einwirkung (effect) immer noch eine Schätzung des Wertes der Messgröße infolge der Unsicherheit, die sich aus der Beeinflussung durch zufällige Einwirkungen und aus der unvollständigen Korrektur des Ergebnisses bezüglich der systematischen Einwirkung ergibt.“ [8].

2 Die Berechnung der Messunsicherheit

2.1 Leitfäden und Hilfestellungen

Der GUM ist ein formaler und rein mathematisch formulierter Leitfaden zur Messunsicherheitsberechnung. Daneben gibt es im europäischen Raum weitere Dokumente und Publikationen zur Anwendung und Hilfestellung in der analytischen Chemie wie den EURACHEM/CITAC-Leitfaden „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ [9] oder das „Protocol for uncertainty evaluation from validation data“ als Teil des National Measurement Systems Valid Analytical Measurement Programme [10] und weitere [11, 12]. Zusätzliche Anhaltspunkte und Hilfestellungen zur Berechnung der Messunsicherheit bezüglich Luftmessungen am Arbeitsplatz finden sich für Gase und Dämpfe in der Norm DIN EN ISO 22065 [13] und für Metalle und Metalloide in der Norm DIN EN ISO 21832 [14]. Ein abgestimmtes Gesamtkonzept zur Bestimmung der Messunsicherheit gibt es allerdings noch nicht.

Häufig findet man in den Leitfäden zwei Verfahren zur Berechnung: Mit dem „Bottom-up“-Vorgehen werden mathematische Modelle einer Messmethode empirisch aufgestellt und Unsicherheitskomponenten einzeln berücksichtigt. Bei der „Top-down“-Methode werden hingegen keine einzelnen Unsicherheitskomponenten berücksichtigt, sondern diese Komponenten sind ein Teil einer experimentell (während der Validierung) ermittelten kombinierten Unsicherheit [1, 2]. Auch bei diesen Verfahren gibt es keine strikten Vorgaben – es ist auch eine Mischform beider Verfahren denkbar, um eine gültige Aussage über die Messunsicherheit einer Messmethode oder eines Analysenwerts treffen zu können.

Bewährt hat sich in der Vergangenheit insbesondere eine Form des Bottom-up-Verfahrens, bei dem zuerst eine Liste aller (unkorrelierten) Einflüsse erstellt und im Anschluss ein mathematisches Modell mit Berechnung der Sensitivitätskoeffizienten aufgestellt wird. Die Begrifflichkeiten und das Vorgehen werden in den nachfolgenden Abschnitten näher erläutert.

2.2 Begriffsdefinitionen und Rechnungsansätze

Zur Entwicklung eines Berechnungsverfahrens sind vorab einige Begriffsdefinitionen notwendig. Zunächst ist eine Abgrenzung zwischen Fehlern und Abweichungen nötig. Unter Fehler versteht man die Abweichung eines individuellen Ergebnisses vom wahren Wert. Da dieser nicht bekannt ist, kann der Fehler

nicht bestimmt werden [1]. Außerdem sind Fehler vor Anwendung einer Messmethode zu verhindern, beispielsweise die wesentliche Nutzung eines defekten Messgeräts.

Bezüglich Abweichungen unterscheidet man zwei Arten: zufällige und systematische [1, 2, 8]. Zufällige Abweichungen können nicht durch mehrfache Messungen bestimmt werden und unterliegen unvorhersehbaren Schwankungen. Beispiele hierfür wären nicht reproduzierbare Probenaufschlussbedingungen, Pipettierfehler, Verwendung ungeeigneter Pipetten, Wägefehler (z. B. durch Erschütterung der Waage), unzureichendes Mischen/Homogenisieren, Küvettenfehler (z. B. Schlieren oder Luftblasen in der Messlösung), Rechenfehler (z. B. Kommasetzung), Verwechslung von Daten oder Schreibfehler [1]. Im Gegensatz dazu können systematische Abweichungen durch wiederholte Messungen bestimmt werden, sodass der Messwert in Bezug auf diese Abweichungen hin korrigiert werden kann [1, 2, 8]. Dazu zählen Blindwerte, Reinheit der Reagenzien, Über- oder Unterschreitung des geprüften Arbeitsbereichs, ungenaue Nullpunkteinstellung der Waage, Verwechslung von Pipetten (z. B. falsches Volumen), Nichtbeachtung des Mindestfüllvolumens der Küvette, falsche Kalibrierung, Nichtbeachtung oder Verwendung eines falschen Verdünnungsfaktors [1].

Die zufälligen Abweichungen können nach GUM darüber hinaus in zwei Kategorien eingeteilt werden [2]:

- Typ A: Diese stützen sich auf Unsicherheitsgeschätzerte, die aus experimentell ermittelten Daten resultieren, sogenannte „Wiederholungsunsicherheiten“. Diese werden mit zunehmender Anzahl an Messungen geringer.
- Typ B: Diese basieren auf anderweitigen Schätzverfahren auf Grundlage anderer Informationsquellen, z. B. Herstellerspezifikationen, Daten aus (Kalibrier-)Zertifikaten, Handbüchern. Sie ändern das Ergebnis in einem festen Bereich, $y \pm b$ oder für sie ist eine Unsicherheit bekannt.

Wenn die Einflüsse das Ergebnis in einem festen Bereich ändern, muss zunächst die Unsicherheit σ_i berechnet werden. Nach dem Prinzip der maximalen Entropie muss eine Verteilungsannahme oder Wahrscheinlichkeit, mit der die Ergebnisse um den Messwert streuen, miteinbezogen werden. In den meisten Fällen wird die Gleichverteilung (Rechteckverteilung) verwendet, wenn die Streuung um den Messwert an jedem Punkt des Intervalls ($y \pm b$) gleich wahrscheinlich ist [2].

$$\sigma_i = \frac{b}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

Des Weiteren wird in manchen Fällen eine Dreiecksverteilung angenommen [2], wenn die Schwankung der Ergebnisse um den Messwert zu den Intervallgrenzen zunehmend unwahrscheinlicher wird, wie bei der Ablesegenauigkeit von Zeitmessgeräten.

$$\sigma_i = \frac{b}{\sqrt{6}} \quad (2)$$

In allen anderen Fällen, wenn die Annahme besteht, dass die Unsicherheit aus vielen einzelnen Messungen bestimmt wurde, z. B. im Rahmen einer Gerätekalibrierung, -qualifizierung oder Wiederholmessungen, wird eine Normalverteilungsannahme zugrunde gelegt. Dies trifft auch zu, wenn der Hersteller eines Prüfmittels bereits Angaben zur relativen Standardunsicherheit macht [2].

Um die Unsicherheitsbeiträge aufsummieren zu können, müssen zunächst alle Einflüsse X_i auf eine zu bestimmende Größe (den Mess-/Analysewert) Y erfasst und kombiniert werden. Der funktionelle Zusammenhang aller Einflüsse auf Y wird beschrieben mit:

$$Y = f(X_i) \quad (3)$$

Die Unsicherheitsbeiträge werden nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz aus allen Varianzkomponenten summiert und als kombinierte Standardunsicherheit σ_c (für unkorrelierte Größen) berechnet.

$$\sigma_c = \sqrt{\sum_i c_i^2 \sigma_i^2} \quad (4)$$

Dabei sind σ_i Standardunsicherheiten oder -abweichungen und c_i Sensitivitätskoeffizienten. Letztere gewichten den Einfluss einer Unsicherheitskomponente auf eine (Mess-)Größe und bilden gleichzeitig die Einheit des Parameters. Diese Koeffizienten werden aus dem mathematischen Modell zur Berechnung der Messunsicherheit gewonnen, indem nach dem zugehörigen Einfluss abgeleitet wird.

$$Y = f(X_i) \rightarrow c_i = \left(\frac{\partial f}{\partial X_i} \right)_{X_i} \quad (5)$$

Der GUM geht davon aus, dass einem erweiterten Unsicherheitsbereich eine Wahrscheinlichkeit zugeordnet werden kann [2]. Üblich ist eine Wahrscheinlichkeit von 0,95 (95%). Wenn man davon ausgeht, dass die Unsicherheit dazu führt, dass Y asymptotisch mit einer Normalverteilung beschrieben werden kann, dann hat diese eine Varianz von σ_c^2 und als Erwartungswert den Messwert y . Ein symmetrischer Bereich um y mit der Wahrscheinlichkeit 0,95 wird dann mit Funktion (6) und dem Erweiterungsfaktor $k = 1,96$ beschrieben. Der Wert für k wird oft auf $k = 2$ aufgerundet [1, 15]. Wenn der Erweiterungsfaktor berücksichtigt wird, spricht man von der erweiterten Messunsicherheit U :

$$U = k \cdot \sigma_c \quad (6)$$

3 Ausblick

Im zweiten Teil des Artikels werden die Mindestanforderungen an die Messunsicherheit für Messverfahren zur Ermittlung der Expositionen am Arbeitsplatz und die zu berücksichtigenden Messunsicherheitsparameter bei Luftmessungen am Arbeitsplatz für Gase/Dämpfe und Metalle/Metalloide dargelegt. Außerdem werden beispielhaft verknüpfte Modelle aus Probenahme und Analytik aufgestellt sowie Einflüsse einzelner Unsicherheitsparameter auf die Messparameter beleuchtet. ■

Literatur

- [1] Funk, W.; Dammann, V.; Donnevert, G.: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [2] ISO/IEC Guide 98-3: Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement. International Organization for Standardization, Genf 2008.
- [3] Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien. Kommentar zu DIN EN ISO/IEC 17025. Berlin: Beuth 2018.
- [4] Richtlinie EU 2020/2184 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2020 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Europa Parlament und Rat, Brüssel 2020.
- [5] Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV) vom 17. Juni 2004. BGBl. I (2002) Nr. 1, S. 1108; zul. geänd. BGBl. I (2022), S. 87.
- [6] DIN EN 482: Exposition am Arbeitsplatz – Verfahren zur Bestimmung der Konzentration von chemischen Arbeitsstoffen – Grundlegende Anforderungen an die Leistungsfähigkeit. Berlin: Beuth 2021.
- [7] Technische Regeln für Gefahrstoffe: Ermitteln und Beurteilen der Gefährdung bei Tätigkeiten mit Gefahrstoffen: Inhalative Exposition (TRGS 402). GMBI. (2010) Nr. 12, S. 231; zul. geänd. GMBI. (2016) Nr. 43, S. 843.
- [8] Kromidas, S.: Validierung in der Analytik. Weinheim: Wiley-VCH 2011.
- [9] Ellison, S.; Williams, A.: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3rd Edition. Teddington, UK, EURACHEM/CITAC 2012.
- [10] Barwick, V.; Ellison, S.: VAM Project 3.2.1 Development and harmonisation of measurement uncertainty principles, part (d): Protocol for uncertainty evaluation from validation data. Teddington, UK, LGC 2000.
- [11] Technical Report No. 1/2006: Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results. Paris, France: EUROLAB 2006.
- [12] ISO/TS 21748: Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation (11/2010). Berlin: Beuth 2010.
- [13] DIN EN ISO 22065: Luft am Arbeitsplatz – Gase und Dämpfe – Anforderungen an die Evaluierung von Messverfahren mit pumpenbetriebenen Probenahmeeinrichtungen (2/2021). Berlin: Beuth 2021.
- [14] DIN EN ISO 21832: Luft am Arbeitsplatz – Metalle und Metalloide in luftgetragenen Partikeln – Anforderung an die Evaluierung von Messverfahren (8/2020). Berlin: Beuth 2020.
- [15] ISO 20581: Luft am Arbeitsplatz – Allgemeine Leistungsanforderungen an Verfahren zur Messung chemischer Arbeitsstoffe (11/2016). Berlin: Beuth 2016.



Dr. rer. sec. Cornelia Wippich,
Foto: Autorin

Dipl. Chem. Katrin Pitzke
Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA), Sankt Augustin.