

Bestimmungsunsicherheit bei der Bachema AG

Grundlagen für die Ermittlung

Das Thema der Mess- oder Bestimmungsunsicherheit (BU) ist komplex und fordert sowohl das Analyzelabor bei der Ermittlung als auch den Kunden bei der Interpretation der Messwerte.

Anfänge der BU

Bereits die «Ur-Norm» für Qualitätssicherung von Prüflaboren, die EN 45001, hat die Schätzung der BU gefordert, wenn dies der Auftraggeber verlangte. Dass Analysenergebnisse streuen können und damit die Interpretation der Ergebnisse beeinflusst werden, ist den Laboranalytikern längst bekannt. Bis weit in die 90er Jahre wurde die BU einfach gehandhabt: Der Analytiker unterschied zwischen zwei Typen von Fehlern, dem systematischen Fehler und dem zufälligen Fehler. Der zufällige Fehler wurde mit einer statistischen Anzahl von Experimenten ermittelt und mittels Fehlerfortpflanzungsgesetz wurden die verschiedenen Fehlerbeiträge zu einer Grösse verrechnet. Der systematische Fehler wurde mangels Kenntnis des sogenannten «wahren Wertes» nicht ermittelt, mittels Referenzmaterialien und Ringversuchen wurde lediglich versucht, ihn unter Kontrolle zu halten. Der Kunde wurde im Analysenbericht nicht mit der BU des Ergebnisses konfrontiert. Heute ist es für ein akkreditiertes Labor Pflicht, die Unsicherheiten von Prüfergebnissen in einer numerischen Grösse auszuweisen.

Grundlage für die Ermittlung der Bestimmungsunsicherheit (BU)

Bei der Ermittlung der BU berufen sich die akkreditierten Laboratorien weitgehend auf den Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), 1993 erstmals von der International Standardisation Organisation (ISO) herausgegeben [1]. In diesem Leitfaden werden die beiden Unsicherheitstypen – zufällige und systematische – derart kombiniert, dass eine einzige Zahl die gesamte Unsicherheit eines Prüfmethodenparameters beschreibt. Benutzt man noch das Verfahren des Erweiterungs-Faktors, das ebenfalls im GUM beschrieben ist, wird die BU zusätzlich mit einer statistischen Sicherheit versehen, beispielsweise 95 % bei der Verwendung eines Faktors von $k=2$. Bei diesem Beispiel spricht der GUM von der kombinierten erweiterten Unsicherheit mit einem Vertrauensbereich von 95 %.

Die BU bei der Bachema AG

Die Bachema stützt sich bei der Ermittlung der BU auch auf das Konzept des GUM und nutzt dabei eine spezifische Interpretation der GUM Variante A: Nordtest (NT TP 537) [2]. Basierend auf den Ergebnissen aus dem «Nordtest» klassifiziert die Bachema AG seine Prüfmethodenparameter in verschiedene BU-Klassen. Diese Klassifizierung macht eine robuste Aussage über die Verlässlichkeit und Interpretierbarkeit eines Analysenergebnisses. Beispielsweise wird für die Analyse von PAK in Wasser eine BU-Klasse von 12–24 % ausgewiesen. Dies bedeutet, dass ein entsprechendes Ergebnis kaum genauer ist als ± 12 %, jedoch innerhalb von ± 24 % des berichteten Wertes liegt und dies mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 %. In der heutigen Anwendung werden sechs Klassen unterschieden:

0–2%	12–24%
2–6%	24–48%
6–12%	48–96%

Die BU als Klasse ist die Antwort der Bachema AG auf die Forderung der aktuellen Norm SN EN ISO/IEC 17025: «Prüflaboratorien müssen über Verfahren für die Schätzung der Messunsicherheit verfügen und diese anwenden». Die BU der Bachema AG beinhaltet sämtliche Unsicherheitsbeiträge ab dem Eingang der Probe ins Labor:

- Probenaufbereitung (Homogenisierung, Mischung, Teilung)
- Probenaufarbeitung (Extraktion, Aufschluss, Anreicherung, Aufreinigung)
- Verdünnung, Messung und Quantifizierung

Die entsprechende Klasse bezieht sich auf Analysenergebnisse im robusten Messbereich und hat eine statistische Sicherheit von 95 %. Für Ergebnisse an der Bestimmungsgrenze (BG) ist die deklarierte BU in der Regel nicht anwendbar, hier muss mit einem zusätzlichen Unsicherheitsfaktor von drei und mehr gerechnet werden.

Ermittlung und Überprüfung der BU

Damit die ausgewiesene BU verlässlich für alle Proben anwendbar ist, hat die Bachema AG ein dreistufiges Verfahren zur Ermittlung und Überprüfung entwickelt und etabliert. In einem ersten Schritt wird die BU eines Prüfmethodenparameters nach Nordtest ermittelt und einer der sechs festgelegten Klassen zugeordnet. Im darauffolgenden zweiten Schritt wird die BU anhand von Ringver-

suchsdaten und dem ζ -score plausibilisiert [2]. In einem fortwährenden dritten Schritt wird die BU-Klasse mittels Vergleichsmessungen kontinuierlich überwacht. Dazu werden arbeitstäglich Messungen mit Proben von bekanntem Gehalt gemacht und die Abweichung des Ergebnisses vom bekannten Referenzwert berechnet. Ist die Abweichung innerhalb der BU-Klasse, welche der Analysenmethode zugeordnet ist, dann ist die BU-Klasse bestätigt. Diese erfolgreiche Bestätigung der BU-Klasse ist auch eine der Grundlagen, wie Analysenverfahren arbeitstäglich überwacht werden.

Bestimmungsunsicherheit und seine Wirkung im Vollzug

Die eigentliche Herausforderung im Zusammenhang mit der BU ist deren Berücksichtigung im Vollzug. Aus der Geschwindigkeitsüberwachung im Strassenverkehr kennen wir einen möglichen Umgang mit der BU. Hier wird die ermittelte maximale Unsicherheit jeweils vom gemessenen Wert abgezogen. Dadurch ist die ausgewiesene Geschwindigkeit auf dem Bussenzettel meist tiefer als die effektive. Werden die Messgeräte optimiert und die ermittelte BU dadurch tiefer, sind die «freien Kilometer» jedoch plötzlich geringer. In der Umweltanalytik ist theoretisch ein gleiches Vorgehen denkbar. Dort, wo bei der Festlegung der Grenz- und Richtwerte die BU nicht berücksichtigt worden ist, würde sie eine Heraufsetzung der Grenzwerte um den Betrag der BU bewirken. Momentan gängige Praxis bei der Umweltanalytik ist jedoch, den Grenzwert mit dem erhaltenen Resultat direkt zu vergleichen: Die BU wird weder abgezogen noch dazu gerechnet. Die BU variiert dabei von Parameter zu Parameter, von Probe zu Probe und von Labor zu Labor.

Referenzen

[1] ISO/IEC Guide 98-3 (2008), Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement. ISO, Genf 2008, ISBN 92-67-10188-9.

[2] B. Magnusson, T. Näykki, H. Hovind, M. Krysell, E. Sahlin, Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, Nordtest Report TR 537 (ed. 4) 2017. Available from www.nordtest.info

