

DIN 32632



ICS 01.040.71; 71.040.01

Ersatz für
DIN 32632-1:2013-09

**Chemische Analytik –
Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen
Prüfergebnissen –
Begriffe und Strategien**

Chemical analysis –
Guide to quantification of uncertainty in measurement of quantitative test results –
Terms and strategies

Analyse chimique –
Guide pour la détermination de l'incertitude de mesure des résultats d'essais quantitatifs –
Termes et stratégies

Gesamtumfang 31 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
3.1 Begriffe zum Material	6
3.2 Begriffe zur Analyse	6
3.3 Begriffe zu Messdaten	7
3.4 Begriffe zum Ergebnis	7
3.5 Begriffe zur Genauigkeit	9
3.6 Begriffe zur Messunsicherheit	10
4 Symbole	12
5 Zielsetzung des GUM	14
6 Charakterisierung von Messunsicherheiten	14
6.1 Ziel der Gehaltsbestimmung	14
6.2 Aussagekraft einer Messunsicherheit	14
6.3 Grenzen einer Messunsicherheitsangabe	15
6.4 Grundlegende Kriterien bei der Messunsicherheitsermittlung	15
6.4.1 Aufwand und Nutzen	15
6.4.2 Zuverlässigkeit	15
6.5 Grundlegende Prinzipien der Messunsicherheitsermittlung nach GUM	15
6.6 Messunsicherheitsermittlung nach der „Bottom-Up-Methode“	16
6.6.1 Prinzip der Bottom-Up-Methode	16
6.6.2 Voraussetzungen für die Anwendung der Bottom-Up-Methode	16
6.6.3 Praktische Durchführung der Bottom-Up-Methode	17
6.6.4 Beispiel für eine Messunsicherheitsermittlung nach der Bottom-Up-Methode	19
6.7 Messunsicherheitsermittlung nach der „Top-Down-Methode“	20
6.7.1 Allgemeines	20
6.7.2 Prinzip der Top-Down-Methode	20
6.7.3 Voraussetzungen für die Anwendung der Top-Down-Methode	21
6.7.4 Praktische Durchführung der Top-Down-Methode	22
6.7.5 Beispiel für die Messunsicherheitsermittlung nach der Top-Down-Methode	24
Anhang A (informativ) Erläuterungen zu Begriffen und Vorgehensweisen des GUM	26
A.1 Kenngrößen der Normalverteilung von Einzelergebnissen	26
A.2 Kenngrößen der Normalverteilung von Mittelwerten	27
A.3 Ergebnisabweichungen und Messunsicherheit	27
A.4 Das Zielscheibenmodell	29
Literaturhinweise	31

Bilder

Bild 1 — Rechteckverteilung	17
Bild 2 — Normalverteilung	18
Bild A.1 — Verteilung für die Einzelwerte der Analyse x mit den Parametern μ und σ sowie für die Mittelwerte $\bar{x}$ aus jeweils n Analysen mit den Parametern μ und $\sigma_{\bar{x}}$	27
Bild A.2 — Messergebnisse beim gleichzeitigen Auftreten von zufälligen und systematischen Ergebnisabweichungen	28

Bild A.3 — Die verschiedenen möglichen Komponenten der Ergebnisabweichung und ihre Berücksichtigung bei der Ermittlung des Messergebnisses und der zugehörigen Messunsicherheit 29

Bild A.4 — Genauigkeit als Oberbegriff von Richtigkeit und Präzision 29

Bild A.5 — Zielscheibenmodell zur Darstellung der Begriffe Richtigkeit und Präzision 30

Tabellen

Tabelle 1 — Formelzeichen 12

Tabelle 2 — Bedeutung der Einflussgrößen und Standardabweichungen 19

Tabelle 3 — Ergebnis der Bottom-Up-Methode 20

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-08-15 AA „Grundlagen der analytischen Atomspektroskopie“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Änderungen

Gegenüber DIN 32632-1:2013-09 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) „Teil 1“ aus dem Titel entfernt, da kein weiterer Teil geplant ist;
- b) Dokument redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN 32632-1: 2013-09

Einleitung

Der Begriff Messen beinhaltet — in Anlehnung an die Definition im Internationalen Wörterbuch der Metrologie — die Gesamtheit aller Tätigkeiten zur Gewinnung des Wertes einer Messgröße.

In der chemischen Analytik bedeutet „Messen“ die komplette Durchführung eines Analysenverfahrens. In dieser Norm werden daher die Begriffe „Messung“ und „Analyse“ synonym verwendet.

„Messen“ umfasst deshalb — neben dem eigentlichen technischen Vorgang — auch die Probenahme, die Probenvorbereitung, die Präparation von Kalibrierproben sowie Auswertetätigkeiten. Die Messgröße ist in den meisten Fällen eine Konzentration (z. B. eine Massenkonzentration) oder ein Anteil (Massen- oder Stoffmengenanteil, siehe auch 3.4.2).

Messdaten sind dabei im Sinne dieser Norm sämtliche quantitativen Angaben, die bei einer Messung anfallen bzw. der Ermittlung des Ergebnisses berücksichtigt werden.

Da Messdaten mit zufälligen und systematischen Abweichungen behaftet sind, stellen Ergebnisse von Messungen nur Schätzwerte (siehe ISO/IEC Guide 98-3:2008) der tatsächlichen Werte („Wahrer Wert“, siehe auch 3.4.6) der entsprechenden Messgröße dar.

Zur vollständigen Charakterisierung von Ergebnissen ist daher neben dem zahlenmäßigen Wert der Messgröße die Angabe einer Messunsicherheit notwendig. Das entspricht im Allgemeinen der Forderung des GUM für jede Art Messung und dem für das chemische Messen geltenden Leitfaden EURACHEM/CITAC-Guide „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“, 3rd Edition (2012) der Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry (CITAC).

Eine häufige Anwendung der Erhebung von Messwerten und deren Unsicherheiten ist die Bewertung der Einhaltung von Grenzwerten. Die Bewertung obliegt dem Auftraggeber der Messung und ist im Detail nicht Bestandteil dieser Norm.

1 Anwendungsbereich

In diesem Dokument werden Begriffe, Strategien, Randbedingungen und Voraussetzungen festgelegt und Problemstellungen behandelt, die für die Ermittlung und Bewertung von Messunsicherheiten nach GUM in der chemischen Analytik essentiell sind. Hierfür werden zudem Beispiele diskutiert.

ANMERKUNG Der *Guide to the expression of uncertainty in measurement* (GUM)¹ wurde als DIN V ENV 13005 übernommen und das *International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms* (VIM)² als ISO/IEC Guide 99:2007 veröffentlicht. Da in den Fachkreisen nur die Abkürzung GUM bzw. VIM geläufig sind, werden diese nachfolgend im Fließtext verwendet.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term>

— DKE-IEV: verfügbar unter <http://www.dke.de/DKE-IEV>

ANMERKUNG Die Reihenfolge der nachfolgend erläuterten Begriffe lehnt sich weitgehend an die praktische Vorgehensweise bei einer Unsicherheitsermittlung an.

3.1 Begriffe zum Material

3.1.1

Probe

Oberbegriff für einen Teil oder die Gesamtheit des zu analysierenden Materials oder Referenzmaterials, an dem eine analytische Messung vorgenommen wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Probe sollte möglichst repräsentativ für das zu analysierende Material sein.

[QUELLE: DIN 51009:2013-11, 8.1]

3.2 Begriffe zur Analyse

3.2.1

Analyse

Messung

<Chemische Analytik> gesamter Prozess von der Teilprobennahme bis zum endgültigen Analysenergebnis (Messergebnis)

1 Die aktuell gültige Fassung des GUM ist in englischer Sprache als JCGM 100 veröffentlicht und unter www.bipm.org kostenfrei zu beziehen.

2 Die aktuell gültige Fassung des VIM ist in englischer Sprache als JCGM 200 veröffentlicht und unter www.bipm.org kostenfrei zu beziehen.

3.2.2**Analysenverfahren**

Summe sämtlicher detaillierter Arbeitsschritte zur Gewinnung eines Analysenergebnisses für einen definierten Analyten in einem ebenso definierten Probenmaterial, die unter Anwendung einer analytischen Methode vollständig vollzogen werden müssen

[QUELLE: DIN 32645:2008-11, 3.1, modifiziert — Beispiele und Anmerkungen nicht aufgeführt.]

3.2.3**Messen**

praktische Durchführung aller Arbeitsschritte oder auch von Teilschritten des Analysenverfahrens

Anmerkung 1 zum Begriff: Im Laborbereich wird der Begriff „Messen“ auch häufig nur für den eigentlichen technischen Messvorgang im Rahmen einer Analyse verwendet.

3.2.4**Analyt**

nachzuweisendes oder zu bestimmendes Element bzw. nachzuweisende oder zu bestimmende Verbindung

3.3 Begriffe zu Messdaten**3.3.1****reale Messdaten**

Messdaten, die eine mehr oder weniger breite Streuung und im Allgemeinen eine systematische Abweichung gegenüber dem tatsächlichen Wert aufweisen

Anmerkung 1 zum Begriff: Die in der analytischen Praxis – wie bei allen Messverfahren – immer mehr oder weniger stark auftretenden und nicht zu vermeidenden Streuungen und systematischen Abweichungen dokumentieren sich in den Messunsicherheiten (siehe 3.6). Insofern sind die Abweichungen von „realen Messdaten“ keine vermeidbaren Effekte, sondern sind nur theoretisch vermeidbar, wenn es „ideale“ Messwerte gäbe, die keine Streuungen und keine systematischen Abweichungen aufweisen.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Präzision realer Messdaten wird durch Wiederholungsanalysen unter Wiederhol- oder Vergleichsbedingungen ermittelt.

Anmerkung 3 zum Begriff: Die Richtigkeit realer Messdaten kann nur durch Kontrolle mit einem Material bekannten Analytgehalts (im Allgemeinen zertifizierte Referenzmaterialien) ermittelt werden.

Anmerkung 4 zum Begriff: Ursachen und Höhen systematischer Abweichungen sind in vielen Fällen (insbesondere im Bereich der extremen Spurenanalytik) unbekannt.

Anmerkung 5 zum Begriff: Ein Vergleich von Messdaten kann nur unter Zuhilfenahme statistischer Hypothesenprüfungen vorgenommen werden. Ein rein numerischer Zahlenvergleich erlaubt keine zuverlässige Aussage.

3.4 Begriffe zum Ergebnis**3.4.1****Gehalt**

<Chemische Analytik> Oberbegriff für Anteil oder Konzentration

3.4.2**Anteil**

<Chemische Analytik> zusammengesetzte physikalische Größe, bei der Grundgröße und Bezugsgröße identisch sind

BEISPIEL Massenanteil: Masse je Masse (z. B. µg/g)

Volumenanteil: Volumen je Volumen (z. B. ml/l)

3.4.3

Konzentration

<Chemische Analytik> zusammengesetzte physikalische Größe, bei der die Bezugsgröße immer ein Volumen ist

BEISPIEL Massenkonzentration: Masse je Volumen (z. B. µg/ml)

Stoffmengenkonzentration: Stoffmenge je Volumen (z. B. mol/l)

3.4.4

Messergebnis

<Chemische Analytik> ermittelte Gehaltsangabe für die Probe einschließlich der Messunsicherheit für einen der zu messenden Analyten

3.4.5

Teilergebnis

<Chemische Analytik> Messergebnis einer Teilprobe

3.4.6

wahrer Wert

wahrer Analytgehalt

<Chemische Analytik> tatsächlicher, jedoch unbekannter, Gehalt eines Analyten in einer definierten Materialmenge

Anmerkung 1 zum Begriff: Der tatsächliche Gehalt eines Analyten in einer Materialmenge entspricht der Anzahl der Atome des Analyten in der Materialmenge und wird vielfach als „wahrer Wert“ bezeichnet. Er könnte theoretisch durch Abzählen der Atome einer Sorte in einem definierten Volumen ermittelt werden, wenn es geeignete Techniken dafür gäbe.

Anmerkung 2 zum Begriff: Der tatsächliche Gehalt eines Analyten in einer Materialmenge ist exakt nicht ermittelbar. Ziel einer Analyse ist es jedoch, diesem tatsächlichen Gehalt möglichst nahe zu kommen. Dies wird durch Definition und Ermittlung eines Bezugswertes (zertifiziertes Referenzmaterial) erreicht, dessen Analytgehalt unter definierten Bedingungen ermittelt wird.

Anmerkung 3 zum Begriff: Da bei der experimentellen Ermittlung des Bezugswertes unter realen Bedingungen sowohl Streuungen als auch systematische Abweichungen bei den Messwerten auftreten, ist der Bezugswert ebenfalls mit einer Unsicherheit behaftet. Aus diesem Grunde ist — naturgegeben — der tatsächliche Analytgehalt, d. h. der „wahre Wert“ nicht ermittelbar.

Anmerkung 4 zum Begriff: Der Bezugswert wird für die Ermittlung der Richtigkeit benötigt, indem das aktuelle Analysenergebnis an einem zertifizierten Referenzmaterial (durchgeführt mit einem definierten Verfahren) mit dem zertifizierten Wert verglichen wird. Dieser Vergleich ist jedoch nur streng zulässig, wenn die Zusammensetzung des Referenzmaterials und die der Probe identisch sind. Da dies in der Praxis allenfalls näherungsweise erreicht werden kann, kann der „wahre Wert“ eines Analyten in einer Materialmenge auch aus diesem Grunde nur näherungsweise ermittelt werden.

Anmerkung 5 zum Begriff: Für die analytische Praxis ist zu beachten, dass eine Messunsicherheit gleich Null in keinem Fall erforderlich ist. Vielmehr ist der noch zu tolerierende Wert der Messunsicherheit abhängig von der praktischen Problemstellung. Insofern repräsentiert ein Bezugswert, dessen Messunsicherheit noch unterhalb dieser Toleranzschwelle liegt, den „wahren“ Wert in optimaler Weise.

Anmerkung 6 zum Begriff: Aus den in 3.3.1, Anmerkung 1 genannten Gründen stellt das Ergebnis einer Analyse oder auch mehrerer Parallelanalysen immer nur eine Schätzung des „wahren Wertes“ dar.

Anmerkung 7 zum Begriff: Bei einer Kontrollanalyse zur Ermittlung der Richtigkeit eines Analysenergebnisses werden zertifizierte Referenzmaterialien verwendet. Zu den Grenzen einer Richtigkeitsermittlung siehe Anmerkung 3 zum Begriff.

Anmerkung 8 zum Begriff: Messungen (hier: chemische Analysen) können grundsätzlich nur stichprobenartig durchgeführt werden, d. h. es kann niemals das gesamte zu beurteilende Material untersucht werden. Auch aus diesem Grunde ist der „wahre“ Wert nicht ermittelbar.

Anmerkung 9 zum Begriff: Da meistens nicht alle Parameter, welche das Messergebnis beeinflussen, bekannt sind oder quantitativ erfasst werden können, stellt auch eine kleine Unsicherheit selber nur eine Schätzung der vollständigen Intervallbreite aller „möglichen“ Messergebnisse dar. Deshalb stellt auch eine kleine Unsicherheit bei der Kontrollanalyse nicht unbedingt bereits eine optimale Schätzung des „wahren“ Wertes sicher. Auch aus diesem Grunde ist selbst bei Analyse des gesamten zu beurteilenden Materials das Messergebnis nur eine Schätzung des „wahren Analytgehalts“.

3.4.7

Ergebnisabweichung

Differenz zwischen dem wahren Wert und dem experimentell ermittelten Messergebnis

3.5 Begriffe zur Genauigkeit

3.5.1

Grundgesamtheit

<Chemische Analytik> Menge aller möglichen Messergebnisse

Anmerkung 1 zum Begriff: Allgemein wird unter der Grundgesamtheit die Menge aller möglichen Zustände einer Zufallsvariablen verstanden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Bezogen auf ein Analysenverfahren stellt die Grundgesamtheit eine theoretische Größe dar. Sie ergäbe sich bei vollständiger Variation aller Einflussgrößen und unendlich oft wiederholter Messung.

3.5.2

Stichprobe

<Chemische Analytik> Teilmenge der Grundgesamtheit

Anmerkung 1 zum Begriff: Auf Grund der begrenzten Anzahl von Parallelmessungen bei einer chemischen Analyse stellen in der analytischen Praxis Ergebnisse immer nur eine Stichprobe dar.

3.5.3

Genauigkeit

qualitative Bezeichnung für das Ausmaß der Annäherung von Ermittlungsergebnissen an den Bezugswert, wobei dieser je nach Festlegung oder Vereinbarung der wahre, der richtige oder der Erwartungswert sein kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Umfasst nach DIN 55350-13 „Präzision und Richtigkeit“.

[QUELLE: DIN 55350-13:1987-07, 2.1, modifiziert — Anmerkungen 1, 2 und 3 wurden nicht aufgeführt]

3.5.4

Präzision

qualitative Bezeichnung für das Ausmaß der gegenseitigen Annäherung voneinander unabhängiger Ermittlungsergebnisse bei mehrfacher Anwendung eines festgelegten Ermittlungsverfahrens unter vorgegebenen Bedingungen

Anmerkung 1 zum Begriff: Je größer das Ausmaß der gegenseitigen Annäherung der voneinander unabhängigen Ermittlungsergebnisse ist, umso präziser arbeitet das Ermittlungsverfahren.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die vorgegebenen Bedingungen können sehr unterschiedlich sein. Deshalb ist man übereingekommen, zwei Extremfälle zu betrachten, die Wiederholbedingungen und die Vergleichbedingungen.

Anmerkung 3 zum Begriff: „Voneinander unabhängige Ermittlungsergebnisse“ sind Ermittlungsergebnisse, die durch keines der vorhergehenden Ermittlungsergebnisse für dasselbe, das gleiche oder ähnliches Material beeinflusst sind.

Anmerkung 4 zum Begriff: Früher auch „Wiederholgenauigkeit“.

[QUELLE: DIN 55350-13:1987-07, 2.1.2]

3.5.5

Richtigkeit

qualitative Bezeichnung für das Ausmaß der Annäherung des Erwartungswertes des Ermittlungsergebnisses an den Bezugswert, wobei dieser je nach Festlegung oder Vereinbarung der wahre oder der richtige Wert sein kann

[QUELLE: DIN 55350-13:1987-07, 2.1.1, modifiziert — Anmerkungen 1, 2 und 3 wurden nicht aufgeführt]

3.5.6

Streuung

<Chemische Analytik> Ausmaß der Abweichung mehrerer Messergebnisse

3.5.7

Standardabweichung

<Chemische Analytik> numerischer Ausdruck für die Präzision, welcher die Breite der Verteilung von Werten charakterisiert

Anmerkung 1 zum Begriff: Bei der Normalverteilung (Gaußverteilung) ist die Standardabweichung gleich dem halben Abstand der Wendepunkte der Wahrscheinlichkeitsdichte-Funktion (PDF, en: probability density function).

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Standardabweichung einer Grundgesamtheit wird mit dem Symbol σ , die einer Stichprobe mit dem Symbol s (empirische Standardabweichung) bezeichnet.

Anmerkung 3 zum Begriff: Innerhalb der Standardabweichung ($\pm 1 \sigma$) liegen etwa 68 % aller Werte der Grundgesamtheit und innerhalb der doppelten Standardabweichung ($\pm 2 \sigma$) etwa 95 % aller Werte der Grundgesamtheit.

3.5.8

Mittelwert

in einer vorgegebenen Messzeit gemittelte Messwerte

[Quelle: DIN 51009:2013-11, 12.3.4]

3.5.9

Konfidenzintervall des Mittelwertes

Vertrauensbereich

Bereich, innerhalb dessen mit einer definierten Wahrscheinlichkeit der Mittelwert μ der Grundgesamtheit liegt

Anmerkung 1 zum Begriff: Das Konfidenzintervall gilt für einen definierten Stichprobenumfang n von Einzelwerten, aus denen der Mittelwert $\bar{x}$ und die Standardabweichung s berechnet werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die halbe Breite eines Konfidenzintervalls für einen arithmetischen Mittelwert ist gleich dem Ausdruck $t \cdot s / \sqrt{n}$. Dabei ist der Faktor t („Student-Faktor“) abhängig vom Stichprobenumfang n .

Anmerkung 3 zum Begriff: Wird das Konfidenzintervall für eine Wahrscheinlichkeit von z. B. 95 % ermittelt, dann bedeutet dies, dass bei unendlicher Wiederholung (Stichprobenanalyse) von Mehrfachbestimmungen des Umfangs n in 95 % aller Fälle das errechnete Konfidenzintervall den Mittelwert μ der Grundgesamtheit einschließt.

3.6 Begriffe zur Messunsicherheit

3.6.1

Messunsicherheit

<Chemische Analytik> Wert zur Charakterisierung des Bereichs, in dem der wahre Wert der Messgröße liegt

Anmerkung 1 zum Begriff: In VIM ist die Messunsicherheit wie folgt definiert: „nicht negativer Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die der Messgröße auf der Grundlage der benutzten Informationen beigeordnet ist“.