

DIN ISO 11352



ICS 13.060.45

**Wasserbeschaffenheit –
Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und
Kontrolldaten (ISO 11352:2012)**

Water quality –

Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data
(ISO 11352:2012)

Qualité de l'eau –

Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle
qualité (ISO 11352:2012)

Gesamtumfang 36 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Inhalt

Seite

Nationales Vorwort	3
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise.....	5
Einleitung.....	7
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Symbole und Abkürzungen	11
5 Grundlage des Verfahrens	12
6 Durchführung	13
7 Vorbereitende Betrachtungen für die Schätzung der Messunsicherheit.....	14
7.1 Spezifikation der Messung	14
7.2 Spezifikation der parametrischen Form, in der die Messunsicherheit angegeben wird.....	14
8 Auswertung verfügbarer Präzisions- und Biasdaten	14
8.1 Ansatz und Kriterien.....	14
8.2 Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors	15
8.2.1 Bedingungen für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors	15
8.2.2 Kontrollproben, die den gesamten Analysenprozess abdecken	15
8.2.3 Standardlösungen als Qualitätskontrollproben	16
8.2.4 Instabile Kontrollproben	17
8.3 Verfahrens- und Labor-Bias	17
8.3.1 Allgemeines	17
8.3.2 Analytik geeigneter Referenzmaterialien	18
8.3.3 Teilnahme an Ringversuchen.....	19
8.3.4 Wiederfindungsexperimente	21
9 Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit	23
10 Berechnung der erweiterten Unsicherheit	23
11 Abschätzung der Messunsicherheit aus der Vergleichstandardabweichung.....	23
12 Unsicherheitsangabe	23
Anhang A (normativ) Schätzung der Standardunsicherheit aus Spannweitenregelkarten	24
Anhang B (informativ) Beispiele für die Schätzung von Messunsicherheiten	25
B.1 Beispiel 1: Schätzung der Messunsicherheit unter Nutzung von Referenzmaterialien	25
B.2 Beispiel 2: Schätzung der Messunsicherheit auf der Basis von Ringversuchsdaten.....	27
B.3 Beispiel 3: Schätzung der Messunsicherheit unter Nutzung von Standardlösungen als Qualitätskontrollprobe und Wiederfindungsexperimenten.....	29
Literaturhinweise	36

Nationales Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Water quality“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) gehalten wird. Für Deutschland war der NA 119-01-03-06-03 AK „Messunsicherheit“ des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) an der Bearbeitung beteiligt.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. Das DIN [und/oder die DKE] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Bezeichnung des Verfahrens:

Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten (A 0-4):

Verfahren DIN ISO 11352 — A 0-4

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 3534-2	siehe E DIN ISO 3534-2
ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2
ISO 10304-1	siehe DIN EN ISO 10304-1
ISO 13528	siehe DIN ISO 13528

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu beachten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Die vorliegende Norm enthält das vom Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN und von der Wasserchemischen Gesellschaft – eine Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker – gemeinsam erarbeitete Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung:

Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten (A 0-4).

Die als DIN-Normen veröffentlichten Deutschen Einheitsverfahren sind bei der Beuth Verlag GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der Beuth Verlag GmbH und der Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA publiziert.

Normen oder Norm-Entwürfe mit dem Gruppentitel „*Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*“ sind in folgende Gebiete (Haupttitel) aufgeteilt:

Allgemeine Angaben (Gruppe A)

Sensorische Verfahren (Gruppe B)

Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C)

Anionen (Gruppe D)

Kationen (Gruppe E)

Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F)

Gasförmige Bestandteile (Gruppe G)

Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)

Mikrobiologische Verfahren (Gruppe K)

Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L)

Biologisch-ökologische Gewässeruntersuchung (Gruppe M)

Einzelkomponenten (Gruppe P)

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)

Suborganismische Testverfahren (Gruppe T).

Über die bisher erschienenen Teile dieser Normen gibt die Geschäftsstelle des Normenausschusses Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Telefon 030 2601–2448, oder die Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin), Auskunft.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

E DIN ISO 3534-2:2010-02, *Statistik — Begriffe und Formelzeichen — Teil 2: Angewandte Statistik (ISO 3534-2:2006); Text Deutsch und Englisch*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN EN ISO 10304-1, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie — Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat*

DIN ISO 13528, *Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche*

EURACHEM/CITAC-Leitfaden *Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen*, 2. Auflage (2004), www.eurolab-d.bam.de

ISO/IEC Guide 99 Internationales Wörterbuch der Metrologie (VIM), Deutsch-Englische Fassung ISO/IEC-Leitfaden 99:2007

— Leerseite —

Wasserbeschaffenheit — Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten

Einleitung

Die grundlegenden Prinzipien der Messunsicherheitsabschätzung sind im ISO/IEC Guide 98-3 (GUM) beschrieben. Es gibt verschiedene Ansätze zur Schätzung von Messunsicherheiten, abhängig vom Zweck der Schätzung und der verfügbaren Daten; Eurolab TR 1 [9] gibt einen Überblick über die wichtigsten Ansätze.

Diese Internationale Norm legt Verfahren fest, die es den Laboratorien ermöglichen sollen, die Messunsicherheit ihrer Ergebnisse durch Anwendung eines Ansatzes, der auf Qualitätskontroll- und Validierungsdaten beruht, abzuschätzen. Er ist so strukturiert, dass er für Analytiker anwendbar ist, die kein tieferes Verständnis der Metrologie und Statistik haben.

Die niederländische Norm NEN 7779 [8] und der NORDTEST-Report TR 537 [10] wurden als Basis für die Entwicklung dieser Internationalen Norm verwendet. Der vorgestellte Ansatz ist ein „top-down“-Ansatz im Gegensatz zum „bottom-up“-Ansatz, der im ISO/IEC Guide 98-3 beschrieben ist.

Es ist statistisch zu vertreten, die Schätzung einer Präzision und die Unsicherheit, die mit einem Bias verbunden ist, zu einem einzigen Unsicherheitsmaß zu kombinieren. Die Quellen der Daten für diesen Ansatz sind die Methodenvalidierung und die analytische Qualitätssicherung. Der experimentelle Ansatz, der in dieser Internationalen Norm beschrieben ist, ermöglicht eine größere Abdeckung der Quellen von Variationen, die bei der Routineanwendung von Analysenverfahren auftreten.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Abschätzung der Messunsicherheit von chemischen und physikalisch-chemischen Verfahren in einzelnen Laboratorien fest, die auf Validierungsdaten und den Ergebnissen von Qualitätskontrollen im Bereich der Wasseranalyse beruhen.

ANMERKUNG 1 Die Prinzipien der in dieser Internationalen Norm beschriebenen Unsicherheitsabschätzung sind konsistent mit den Prinzipien des ISO/IEC Guide 98-3 (GUM).

In dieser Internationalen Norm beruht die Quantifizierung der Messunsicherheit auf den Leistungskennwerten eines Messverfahrens, die aus der Validierung und den Ergebnissen interner und externer Qualitätskontrollen erhalten werden.

ANMERKUNG 2 Die in dieser Internationalen Norm beschriebenen Ansätze basieren hauptsächlich auf dem EURACHEM/CITAC-Guide *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement* (QUAM) [11], auf NEN 7779 [8], dem NORDTEST-Report TR 537 [10] und Eurolab TR 1 [9].

ANMERKUNG 3 Diese Internationale Norm beschäftigt sich nur mit der Berechnung der Messunsicherheiten von Ergebnissen, die aus quantitativen Messverfahren erhalten werden. Die Unsicherheiten, die mit Ergebnissen qualitativer Verfahren verbunden sind, werden nicht berücksichtigt.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

ISO/IEC Guide 98-3:2008, *Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty of measurement (GUM:1995)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

ANMERKUNG 1 Die aufgelisteten Begriffe und Definitionen werden hier ohne die Anmerkungen wiedergegeben, die diesen Begriffen und Definitionen in den entsprechenden Quellen zugeordnet sind.

ANMERKUNG 2 Die Begriffe hinsichtlich der Verfahrenskenndaten aus Ringversuchen wurden aus ISO 3534-2:2006 [1] übernommen, weil die Definitionen in ISO/IEC Guide 99:2007 [7] weiter gefasst sind als die in ISO 3534-2:2006, da sie unterschiedliche Messverfahren einschließen, was für diese Internationale Norm nicht geeignet ist.

3.1

Richtigkeit

Ausmaß der Annäherung des Mittelwerts einer unendlichen Anzahl wiederholter Messwerte an einen Referenzwert

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.14]

3.2

Präzision

Ausmaß der Übereinstimmung von Anzeigen oder Messwerten, die durch wiederholte Messungen an denselben oder ähnlichen Objekten unter vorgegebenen Bedingungen erhalten wurden

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.15]

3.3**Abweichung****Messabweichung**

Messwert minus einem Referenzwert

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.16]

3.4**systematische Abweichung****systematische Messabweichung**

Komponente der Messabweichung, die bei wiederholten Messungen konstant bleibt oder sich in vorhersagbarer Weise ändert

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.17]

3.5**Bias****Bias der Messung**

Schätzwert einer systematischen Messabweichung

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.18]

3.6**zufällige Abweichung****zufällige Messabweichung**

Komponente der Messabweichung, die bei wiederholten Messungen in unvorhersagbarer Weise schwankt

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.19]

3.7**Wiederholbedingungen**

Bedingungen, bei denen voneinander unabhängige Ergebnisse nach demselben Verfahren an identischen Untersuchungseinheiten in demselben Laboratorium von demselben Bearbeiter mit derselben Geräteausrüstung innerhalb einer kurzen Zeitspanne ermittelt werden

[ISO 3534-2:2006 [1], 3.3.6]

3.8**Wiederholpräzision**

Präzision unter Wiederholbedingungen

[ISO 3534-2:2006 [1], 3.3.5]

3.9**Serie**

Serie von Messungen ausgeführt unter Wiederholbedingungen

3.10**Zwischenbedingungen der Präzision**

Bedingungen, unter denen Ermittlungsergebnisse oder Messergebnisse erhalten werden, und zwar an identischen Untersuchungseinheiten in demselben Laboratorium und unter verschiedenen Verfahrensbedingungen

ANMERKUNG Die vier wesentlichen Faktoren der Verfahrensbedingungen sind: Zeit, Kalibrierung, Bearbeiter und Apparaturen.

[ISO 3534-2:2006 [1], 3.3.16]

3.11**Präzision unter Zwischenbedingungen**

Präzision unter Zwischenbedingungen der Präzision

[ISO 3534-2:2006 [1], 3.3.15]

3.12

Vergleichpräzision innerhalb des Labors

Vergleichpräzision, bei der nur Variationen zwischen Messserien innerhalb eines Laboratoriums eingeschlossen sind

3.13

Vergleichbedingungen

Beobachtungsbedingungen, bei denen voneinander unabhängige Ergebnisse erhalten werden, die mit demselben Verfahren an identischen Untersuchungseinheiten in verschiedenen Laboratorien von verschiedenen Bearbeitern mit verschiedener Geräteausrüstung gewonnen wurden

[ISO 3534-2:2006 [1], 3.3.11]

3.14

Vergleichpräzision

Präzision unter Vergleichbedingungen

[ISO 3534-2:2006 [1], 3.3.10]

3.15

Unsicherheit

Messunsicherheit

nichtnegativer Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die der Messgröße auf der Grundlage der benutzten Information beigeordnet ist

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.26]

3.16

Standardunsicherheit

Standardmessunsicherheit

Messunsicherheit, ausgedrückt als eine Standardabweichung

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.30]

3.17

kombinierte Standardunsicherheit

kombinierte Standardmessunsicherheit

Standardmessunsicherheit, die man erhält, indem man die einzelnen Standardmessunsicherheiten verwendet, die den Eingangsgrößen des Modells der Messung beigeordnet werden

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.31]

3.18

relative Standardmessunsicherheit

Standardmessunsicherheit, geteilt durch den Absolutwert des Messwerts

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.32]

3.19

Höchstwert der Messunsicherheit

Messunsicherheit, angegeben als ein oberer Grenzwert auf der Grundlage des beabsichtigten Verwendungszwecks der Messergebnisse

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.34]

3.20**erweiterte Unsicherheit****erweiterte Messunsicherheit**

Produkt aus einer kombinierten Standardmessunsicherheit und einem Faktor, der größer als eins ist

ANMERKUNG Die Benennung „Faktor“ in dieser Definition bezieht sich auf Erweiterungsfaktor.

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.35]

3.21**Erweiterungsfaktor**

Zahl größer als eins, mit der eine kombinierte Standardunsicherheit multipliziert wird, um eine erweiterte Messunsicherheit zu erhalten

[ISO/IEC Guide 99:2007 [7], 2.38]

4 Symbole und Abkürzungen

b	Differenz zwischen dem Mittelwert von Messungen und einem anerkannten Bezugswert
b_i	Differenz zwischen dem Mittelwert von Messungen und einem anerkannten Bezugswert des i -ten Referenzmaterials bzw. die Abweichung von der vollständigen Wiederfindung (100 %) im i -ten Wiederfindungsexperiment
b_{rms}	Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der individuellen Bias-Werte bzw. der Abweichungen in Wiederfindungsexperimenten
D_i	Differenz zwischen dem Messergebnis und dem zugewiesenen Wert für die i -te Probe in einem Ringversuch
D_{rms}	Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der Differenzen
d_2	Faktor für die Berechnung der Standardabweichung aus der mittleren Spannweite $\bar{R}$
i	einer Beobachtung in einer Serie zugeordnete Variable
j	einer Unsicherheitsquelle zugeordnete Variable
J	Gesamtanzahl der Unsicherheitsquellen
k	Erweiterungsfaktor
n_{ilc}	Anzahl der analysierten Proben in einem Ringversuch
n_{M}	Anzahl der Messungen
$n_{\text{p},i}$	Anzahl der teilnehmenden Laboratorien für die Probe i
n_{r}	Anzahl der Referenzmaterialien
n_{η}	Anzahl der Wiederfindungsexperimente
$\bar{R}$	mittlere Spannweite
s	Standardabweichung
s_b	Standardabweichung der Messwerte eines Referenzmaterials
$s_{R,i}$	Vergleichstandardabweichung aus einem Ringversuch für die Probe i
s_{R_w}	Standardabweichung für Qualitätskontrollergebnisse
U	erweiterte Unsicherheit
U_{rel}	relative, erweiterte Unsicherheit
u_c	kombinierte Standardunsicherheit