

DIN ISO 11352



ICS 13.060.45

Einsprüche bis 2024-10-02
Vorgesehen als Ersatz für
DIN ISO 11352:2013-03

Entwurf

**Wasserbeschaffenheit –
Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und
Kontrolldaten (ISO/DIS 11352:2024);
Text Deutsch und Englisch**

Water quality –

Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data
(ISO/DIS 11352:2024);

Text in German and English

Qualité de l'eau –

Estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle
qualité (ISO/DIS 11352:2024);

Texte en allemand et anglais

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-08-02 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil das beabsichtigte Dokument von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an naw@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 91 Seiten

DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW)

Inhalt

	Seite
Nationales Vorwort	5
Nationaler Anhang NA (informativ) Literaturhinweise	7
Vorwort	8
Einleitung	10
1 Anwendungsbereich	11
2 Normative Verweisungen	11
3 Begriffe	11
4 Symbole	14
5 Grundlage des Verfahrens	15
6 Durchführung	16
7 Vorbereitende Betrachtungen für die Schätzung der Messunsicherheit	16
7.1 Spezifikation der Messung	16
7.2 Spezifikation der parametrischen Form, in der die Messunsicherheit angegeben wird . .	16
8 Auswertung verfügbarer Präzisions- und Biasdaten	17
8.1 Ansatz und Kriterien	17
8.2 Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors	18
8.2.1 Allgemeines	18
8.2.2 Kontrollproben, die den gesamten Analysenprozess abdecken	19
8.2.3 Verwenden von Standardlösungen und Wiederholmessungen von Prüfproben	19
8.2.4 Instabile Kontrollproben	20
8.3 Bias	20
8.3.1 Allgemeines	20
8.3.2 Analyse geeigneter Referenzmaterialien	21
8.3.3 Teilnahme an Ringversuchen	22
8.3.4 Wiederfindungsexperimente	24
9 Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit	26
10 Berechnung der erweiterten Unsicherheit	26
11 Abschätzung der Messunsicherheit aus der Vergleichstandardabweichung	26
12 Unsicherheitsangabe	26
Anhang A (informativ) Aufteilung des Messbereichs in zwei Teile — konstante absolute und konstante relative Unsicherheiten	28
A.1 Einführung	28
A.2 Bestimmung des vorläufigen Übergangspunkts	29
A.2.1 Aus der Standardabweichung bei niedrigen und hohen Konzentrationen	29
A.2.2 Aus Vergleichstandardabweichung von Eignungsprüfungsringversuchen	30
A.2.3 Aus Spannweiten von Mehrfachmessungen	30
A.3 Beispiele	30
A.3.1 Beispiel mit Daten aus Standardabweichungen bei niedrigen und hohen Konzentrationen	30
A.3.2 Beispiel mit Daten aus Vergleichstandardabweichungen in Eignungsprüfungs-Ringversuchen	31
A.3.3 Beispiel mit Daten aus Spannweiten von Mehrfachmessungen	32
A.4 Berechnung des endgültigen Übergangspunkts	33
Anhang B (normativ) Schätzung der gepoolten Standardabweichung aus Mehrfachbestimmungen	35
Anhang C (informativ) Beispiele für die Abschätzung der Messunsicherheit	36
C.1 Beispiel 1 — Schätzung der Messunsicherheit unter Nutzung von Referenzmaterialien .	36
C.1.1 Herkunft der Qualitätskontrolldaten	36
C.1.2 Berechnung der Unsicherheitskomponente für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors	36
C.1.3 Berechnung der aus dem Bias resultierenden Unsicherheitskomponente	36
C.1.4 Berechnung der relativen, kombinierten Unsicherheit, $u_{c,rel}$	37
C.1.5 Berechnung der relativen, erweiterten Unsicherheit, U_{rel}	37

C.2	Beispiel 2 – Schätzung der Messunsicherheit auf der Basis von Ringversuchsdaten	38
C.2.1	Herkunft der Qualitätskontrolldaten	38
C.2.2	Berechnung der Unsicherheitskomponente für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors	38
C.2.3	Berechnung der aus dem Bias resultierenden Unsicherheit	39
C.2.4	Berechnung der relativen, kombinierten Unsicherheit, $u_{c,rel}$	39
C.2.5	Berechnung der relativen, erweiterten Unsicherheit, U_{rel}	39
C.3	Beispiel 3 — Schätzung der Messunsicherheit unter Nutzung einer Standardlösung als Qualitätskontrollprobe und Wiederfindungsexperimenten	39
C.3.1	Herkunft der Qualitätskontrolldaten	40
C.3.2	Berechnung der Unsicherheitskomponente für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors	40
C.3.3	Berechnung der aus dem Bias resultierenden Unsicherheitskomponente	42
C.3.4	Berechnung der relativen kombinierten Unsicherheit, $u_{c,rel}$	46
C.3.5	Berechnung der relativen, erweiterten Unsicherheit, U_{rel}	46
C.4	Beispiel 4 — Schätzung der Messunsicherheit anhand von Daten aus einer Akzeptanzregelkarte und Wiederfindungsexperimenten	46
C.4.1	Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors aus der Akzeptanzregelkarte	46
C.4.2	Bias aus der Wiederfindung	46
C.4.3	Berechnung der relativen kombinierten Unsicherheit, $u_{c,rel}$	47
C.4.4	Berechnung der relativen erweiterten Unsicherheit, U_{rel}	47
C.5	Beispiel 5 — Schätzung der Messunsicherheit anhand von Daten aus Zielwertregelkarten und Wiederfindungsexperimenten	47
C.5.1	Reproduzierbarkeit innerhalb eines Labors anhand von Zielwertregelkarten	47
C.5.2	Bias aus der Wiederfindung	48
C.5.3	Berechnung der relativen kombinierten Unsicherheit, $u_{c,rel}$	49
C.5.4	Berechnung der relativen erweiterten Unsicherheit, U_{rel}	49
	Literaturhinweise	50

Bilder

Bild 1	— Schema des Verfahrens für die Schätzung der Messunsicherheit (einschließlich Verweisen auf die entsprechenden Abschnitte und Unterabschnitte dieser Internationalen Norm)	17
Bild A.1	— Beziehung zwischen absoluter Messunsicherheit und Konzentration für viele instrumentelle analytische Techniken (aus [2])	28
Bild A.2	— Beziehung zwischen (a) absoluter Unsicherheit, (b) relative Messunsicherheit und Konzentration und (c) Messbereich	29
Bild A.3	— Geschätzte Konzentrationsabhängigkeit der absoluten und der relativen Standardabweichung für Sb-Standardlösungen, gemessen unter Bedingung der Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors mit axialer ICP-OES	31
Bild A.4	— Relative Vergleichsstandardabweichung in verschiedenen Eignungsprüfungsringversuchen für die Bestimmung von Quecksilber in Abwasser mittels Kalddampf-Atomspektrometrie (CV-AAS)	32
Bild A.5	— Vergleichsstandardabweichung in verschiedenen Eignungsprüfungsringversuchen für die Bestimmung von Quecksilber in Abwasser mittels Kalddampf-Atomspektrometrie (CV-AAS)	32
Bild A.6	— Relative Spannweiten von Doppelbestimmungen bei der Bestimmung von Gesamtstickstoff in Abwasser	33
Bild A.7	— Absolute Spannweiten von Doppelbestimmungen bei der Bestimmung von Gesamtstickstoff in Abwasser	33

Tabellen

Tabelle C.1 — Ergebnisse der Analysen der Qualitätskontrollprobe	36
Tabelle C.2 — Ergebnisse aus Eignungsprüfungsringversuchen	38
Tabelle C.3 — Ergebnisse eines stabilen Qualitätskontrollstandards, zugewiesener Wert: $\rho = 0,50 \mu\text{g/ml}$	40
Tabelle C.4 — Ergebnisse aus der Spannweitenregelkarte	41
Tabelle C.5 — Ergebnisse aus 20 Wiederfindungsexperimenten und die Berechnung des Bias aus der mittleren Wiederfindung, $\bar{\eta}$	43
Tabelle C.6 — Standardabweichung des zugegebenen Volumens	45
Tabelle C.7 — Wiederfindungen und relativer Bias von aufgestockten Proben	47
Tabelle C.8 — Wiederfindungen und relativer Bias von aufgestockten Proben	48

Nationales Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147 „Waters quality“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-03-06-03 AK „Messunsicherheit“ des NA 119-01-03 AA „Wasseruntersuchung“ (CEN/TC 230, ISO/TC 147) im Normenausschuss Wasserwesen (NAW).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

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 Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2	siehe DIN ISO 5725-2
ISO 10304-1	siehe DIN EN ISO 10304-1
ISO 13528	siehe DIN ISO 13528
ISO 21676	siehe DIN EN ISO 21676
ISO/IEC 17025	siehe DIN EN ISO/IEC 17025

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN ISO 11352:2013-03 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- Anforderungen für die Wiederholmessungen für die Schätzung der Präzision wurde auf mindestens 20 Wiederholungen geändert;
- es wurde ein neuer informativer Anhang eingeführt, in dem beschrieben wird, wie der Messbereich bei konstanten absoluten und konstanten relativen Unsicherheiten in zwei Teile unterteilt werden kann;
- in Anhang B wurde die Berechnung der Standardabweichung aus Wiederholungsmessungen durch die Verwendung von gepoolten Standardabweichungen ersetzt;
- die Beispiele in Anhang C wurden angepasst;
- das Dokument redaktionell überarbeitet.

E DIN ISO 11352:2024-09

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 DIN-Normenausschuss Wasserwesen (NAW) und von der Wasserchemischen Gesellschaft – Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) – 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 DIN Media GmbH einzeln oder zusammengefasst erhältlich. Außerdem werden die genormten Deutschen Einheitsverfahren in der Loseblattsammlung „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ gemeinsam von der DIN Media 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)

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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 (ISO 5725–2:2019); Text Deutsch und Englisch*

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 EN ISO 21676, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung ausgewählter Arzneimittelwirkstoffe, Transformationsprodukte und weiterer organischer Stoffe gelöst in Wasser und behandeltem Abwasser-Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC–MS/MS oder–HRMS) nach Direktinjektion (ISO 21676:2018); Deutsche Fassung EN ISO 21676:2021*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2017); Deutsche und Englische Fassung EN ISO/IEC 17025:2017*

DIN ISO 13528, *Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Vergleiche zwischen Laboratorien (ISO 13528:2022); Text Deutsch und Englisch*

ISO/IEC Guide 99 Internationales Wörterbuch der Metrologie (VIM)

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC Directives, Teil 1, beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC Directives, Teil 2, erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

ISO weist auf die Möglichkeit hin, dass die Anwendung dieses Dokuments mit der Verwendung eines oder mehrerer Patente verbunden sein kann. ISO bezieht jedoch in dieser Hinsicht keinerlei Stellung bezüglich Nachweis, Gültigkeit oder Anwendbarkeit jeglicher beanspruchten Patentrechte. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieses Dokuments lag ISO keine Mitteilung über ein Patent bzw. mehrere Patente vor, welche/s zur Umsetzung dieses Dokuments erforderlich sein könnte/n. Anwender werden jedoch darauf hingewiesen, dass dies möglicherweise nicht der aktuelle Informationsstand ist. Dieser kann jedoch der Patentdatenbank unter www.iso.org/patents entnommen werden. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 147/, *Water quality, Unterkomitee SC 2, Physical, chemical and biochemical methods*, erarbeitet.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 11352:2012), die technisch überarbeitet wurde.

Die wesentlichen Änderungen sind folgende:

- die Anforderungen für die Wiederholmessungen für die Schätzung der Präzision wurde auf mindestens 20 Wiederholungen geändert;
- es wurde ein neuer informativer Anhang eingeführt, in dem beschrieben wird, wie der Messbereich bei konstanten absoluten und konstanten relativen Unsicherheiten in zwei Teile unterteilt werden kann;
- in Anhang B wurde die Berechnung der Standardabweichung aus Wiederholungsmessungen durch die Verwendung von gepoolten Standardabweichungen ersetzt;
- die Beispiele in Anhang C wurden angepasst;
- das Dokument wurde redaktionell überarbeitet.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Die grundlegenden Prinzipien der Messunsicherheitsschätzung sind im ISO/IEC Guide 98-3 beschrieben. Es gibt verschiedene Ansätze zur Schätzung von Messunsicherheiten, abhängig vom Zweck der Schätzung und der verfügbaren Daten; Eurolab TR 1/2007 [1] 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.

Nordtest TR 537 [2] wurde 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 Verfahrensvalidierung und die analytische Qualitätskontrolle. 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

Dieses Dokument 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 diesem Dokument 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 Nordtest TR 537 [2], aber auch dem QUAM [3] und Eurolab TR 1/2007 [1].

ANMERKUNG 3 Dieses Dokument 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 Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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 in measurement (GUM:1995)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO/IEC Guide 99 [2] und die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden

Adressen bereit:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1

Richtigkeit

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

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.14]

3.2

Präzision

Messpräzision

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

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4] 2.15]

3.3

Abweichung

Messabweichung

Messwert minus einem Referenzwert

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.16]

3.4

systematische Abweichung

systematische Messabweichung

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

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.17]

3.5

Bias der Messung

Schätzwert einer systematischen Messabweichung

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.18]

3.6

zufällige Messabweichung

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

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.19]

3.7

Wiederholbedingung

Messbedingung aus einer Menge von Bedingungen, die dasselbe Messverfahren, dieselben Bediener, dasselbe Messsystem, dieselben Betriebsbedingungen und denselben Ort und wiederholte Messungen an demselben Objekt oder an ähnlichen Objekten während eines kurzen Zeitintervalls umfassen

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.20]

3.8

Wiederholpräzision

Messpräzision bei einer Menge von Wiederholbedingungen von Messungen

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.20]

3.9

Analysenlauf

Eine Reihe von Messungen unter Wiederholbedingungen

3.10

Zwischenbedingungen der Präzision

Messbedingung bei Vorliegen einer Menge von Bedingungen, die dasselbe Messverfahren, denselben Messort und wiederholte Messungen an demselben Objekt oder ähnlichen Objekten über ein längeres Zeitintervall umfasst, aber auch andere sich ändernde Bedingungen einschließen kann

ANMERKUNG 1 zum Begriff Die Änderungen können umfassen: neue Kalibrierungen, Kalibriernormale, Bediener und Messsysteme.

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.22]

3.11

Präzision unter Zwischenbedingungen

Messpräzision bei einer Menge von Zwischenbedingungen

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.23]

3.12

Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors

Präzision unter Zwischenbedingungen, wobei alle Variationen, die in einem Labor auftreten können, eingeschlossen sind

3.13

Vergleichbedingungen

Messbedingung bei einer Menge von Bedingungen, die unterschiedliche Messorte, Bediener, Messsysteme und wiederholte Messungen an demselben Objekt oder an ähnlichen Objekten umfasst

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.24]

3.14

Vergleichpräzision

Messpräzision unter Vergleichbedingungen

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.25]

3.15

Unsicherheit

Messunsicherheit

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

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.26]

3.16

Standardunsicherheit

Standardmessunsicherheit

Messunsicherheit, ausgedrückt als eine Standardabweichung

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 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

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.31]

3.18

relative Standardmessunsicherheit

Standardmessunsicherheit, geteilt durch den Absolutwert des Messwerts

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.32]

3.19

Zielwert der Messunsicherheit

Höchstwert der Messunsicherheit

Höchstwert der Unsicherheit

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

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.34]

3.20

erweiterte Unsicherheit

erweiterte Messunsicherheit

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

ANMERKUNG 1 zum Begriff Der Begriff „Faktor“ bezieht sich in dieser Definition auf einen Erweiterungsfaktor.

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.35]

3.21

Erweiterungsfaktor

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

[QUELLE: ISO/IEC Guide 99:2007 [4], 2.38]

4 Symbole

b	Bias, geschätzt aus der Differenz zwischen dem Mittelwert gemessener Werte und einem anerkannten Referenzwert
b_i	Bias für das i -te Referenzmaterial bzw. die Abweichung von der vollständigen Wiederfindung (100 %) im i -ten Wiederfindungsexperiment
b_{rms}	Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate (quadratisches Mittel) der individuellen Bias-Werte bzw. der Abweichungen in Wiederfindungsexperimenten
c	Konzentration
c_T	Übergangspunkt zwischen absoluten und relativen Unsicherheiten
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 (quadratisches Mittel) der Differenzen
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
$n_{p,i}$	Anzahl der teilnehmenden Laboratorien in einem Ringversuch für Probe i
n_r	Anzahl der Referenzmaterialien
n_η	Anzahl der Wiederfindungsexperimente
s	Standardabweichung
s_b	Standardabweichung der Messwerte eines Referenzmaterials

s_p	Gepoolte Standardabweichung
$s_{R,i}$	Vergleichstandardabweichung aus einem Ringversuch für die Probe i
s_{RW}	Standardabweichung unter Bedingungen der Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors
$s_{RW,rel}$	Relative Standardabweichung unter Bedingungen der Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors
U	Erweiterte Unsicherheit
U_{rel}	relative erweiterte Unsicherheit
u_c	Kombinierte Standardunsicherheit
$u_{c,rel}$	Kombinierte relative Standardunsicherheit
u_j	Standardunsicherheiten von verschiedenen Quellen j
$u_{j,rel}$	relative Standardunsicherheiten von verschiedenen Quellen j
u_{add}	Standardunsicherheit der Konzentration des hinzugefügten Analyten
u_b	Standardunsicherheitskomponente, resultierend aus dem Bias
u_{conc}	Standardunsicherheit der Konzentration der Aufstocklösung
$\bar{u}_{C_{ref}}$	mittlere Standardunsicherheit der Referenzwerte bzw. mittlere Standardunsicherheit der zugewiesenen Werte von Ringversuchsproben
$u_{C_{ref}}$	Standardunsicherheit des Referenzwertes
$u_{C_{ref},i}$	Standardunsicherheit des zugewiesenen Wertes der Ringversuchsprobe i
u_{RW}	Standardunsicherheitskomponente für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors
$u_{RW,rel}$	Relative Standardunsicherheitskomponente für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors
$u_{r,range}$	Standardunsicherheitskomponente aus der Spannweitenregelkarte (erhalten unter Wiederholbedingungen)
$u_{RW,run}$	Standardunsicherheitskomponente aus Variationen zwischen Analysenläufen
$u_{RW,stand}$	Standardunsicherheitskomponente aus den Ergebnissen der Standardlösung, die als Qualitätskontrollprobe verwendet wird
u_V	Standardunsicherheitskomponente des hinzugefügten Volumens
$u_{V,b}$	systematische Standardunsicherheitskomponente des hinzugefügten Volumens
$u_{V,rep}$	Zufällige Standardunsicherheitskomponente des hinzugefügten Volumens (erhalten unter Wiederholbedingungen)
$\varepsilon_{V,max}$	maximale Abweichung des Volumens vom festgelegten Wert (Angabe des Herstellers)
η	Wiederfindung

5 Grundlage des Verfahrens

Das Messergebnis eines Laboratoriums ist ein Schätzwert für den Wert einer Messgröße. Die Qualität dieses Schätzwertes hängt von der Unsicherheit ab, die dem Messergebnis eigen ist. Im Prinzip ist die Messunsicherheit eine Eigenschaft eines einzelnen Messergebnisses. Die Schätzung der Messunsicherheit ist aber gewöhnlich nicht für jedes einzelne Messergebnis notwendig, wenn das Labor darlegen kann, dass die identifizierten kritischen Einflussfaktoren unter Kontrolle sind [5]. In dieser Internationalen Norm wird daher die Messunsicherheit für einen Satz ähnlicher Messergebnisse bestimmt. Im Allgemeinen wird angenommen, dass ein Satz von Messergebnissen, der mit einem bestimmten analytischen Verfahren gewonnen wurde, unter kontrollierten Bedingungen gewonnen wurde. Die Schätzung der Messunsicherheit gilt für alle Messergebnisse aus diesem Satz, unabhängig von z. B. Variationen der Probenmatrix und von verschiedenen Analytikern.

Diese Internationale Norm beschreibt Verfahren für die Schätzung der Messunsicherheit innerhalb des Anwendungsbereichs der analytischen Methode und im Allgemeinen müssen zufällige und systematische Abweichungen berücksichtigt werden. Die Schätzung der Messunsicherheit basiert auf Qualitätskontrollergebnissen und Validierungsdaten, die die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors und den Bias repräsentieren.

6 Durchführung

Das Verfahren für die Schätzung der Messunsicherheit besteht aus den Schritten, die schematisch in Bild 1 dargestellt sind. Das Bild verweist auf die zugehörigen Abschnitte und Unterabschnitte dieser Internationalen Norm.

Im Allgemeinen werden der Bias (systematische Abweichung) und die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors (zufällige Abweichung) unabhängig voneinander aus geeigneten Daten der Verfahrensvalidierung und den Ergebnissen der analytischen Qualitätssicherung bestimmt.

Die kombinierte Messunsicherheit, d.h. die Wurzel aus der Summe der Quadrate der Unsicherheitskomponente für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors und der Unsicherheitskomponente im Zusammenhang mit dem Bias, wird mit dem Faktor 2 multipliziert, um eine erweiterte Unsicherheit auf einem Vertrauensniveau von ungefähr 95 % zu erhalten.

Wenn die Messunsicherheit in Abhängigkeit von Matrix und/oder Konzentrationsbereich signifikant variiert, muss die Unsicherheitsabschätzung für jede Matrix und/oder jeden Konzentrationsbereich separat erfolgen.

Der Oberbegriff „Konzentration“ wird allein, d.h. ohne Einschränkung, verwendet, wenn eine Allgemeinheit erforderlich ist. Er steht für die Familie der Begriffe, zu denen Massenanteil, Massenkonzentration, Stoffmengenkonzentration usw. gehören.

7 Vorbereitende Betrachtungen für die Schätzung der Messunsicherheit

7.1 Spezifikation der Messung

Vor Beginn der Schätzung der Messunsicherheit muss der Analytiker das zu betrachtende analytische Verfahren und die Ziele und Zwecke der Messung spezifizieren. Das Folgende ist eine minimale Checkliste für diese Spezifikation.

Die Spezifikation enthält:

- die Messgröße;
- das Messverfahren;
- den Anwendungsbereich (Matrizes, Konzentrationsbereiche).

7.2 Spezifikation der parametrischen Form, in der die Messunsicherheit angegeben wird

Die erweiterte Unsicherheit, U , wird entweder als absoluter Unsicherheitswert oder als relativer Unsicherheitswert angegeben. Für Ergebnisse nahe der Bestimmungsgrenze werden häufig konstante Unsicherheiten gefunden. Diese können daher als absoluter Wert ausgedrückt werden. Wenn die Ergebnisse deutlich oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen, ist die Unsicherheit häufig proportional zur Analytkonzentration und kann daher als relativer Wert ausgedrückt werden.

BEISPIEL Bestimmung eines Schwermetalls (Bestimmungsgrenze: 5 µg/l)

für den Konzentrationsbereich 5 µg/l bis 20 µg/l: $U = 1 \text{ µg/l}$

für Konzentrationen > 20 µg/l: $U_{\text{rel}} = 5 \%$

Weitere Informationen, einschließlich verschiedener Ansätze zur Schätzung des Übergangspunkts zwischen absoluten und relativen Unsicherheiten, sind in Anhang A enthalten.

Gewöhnlich wird die Messunsicherheit für eine bestimmte Matrix und Konzentrationsbereich bestimmt. In einigen Fällen kann eine Interpolationsfunktion zwischen verschiedenen Konzentrationsbereichen angewandt werden (siehe [3], E.4).

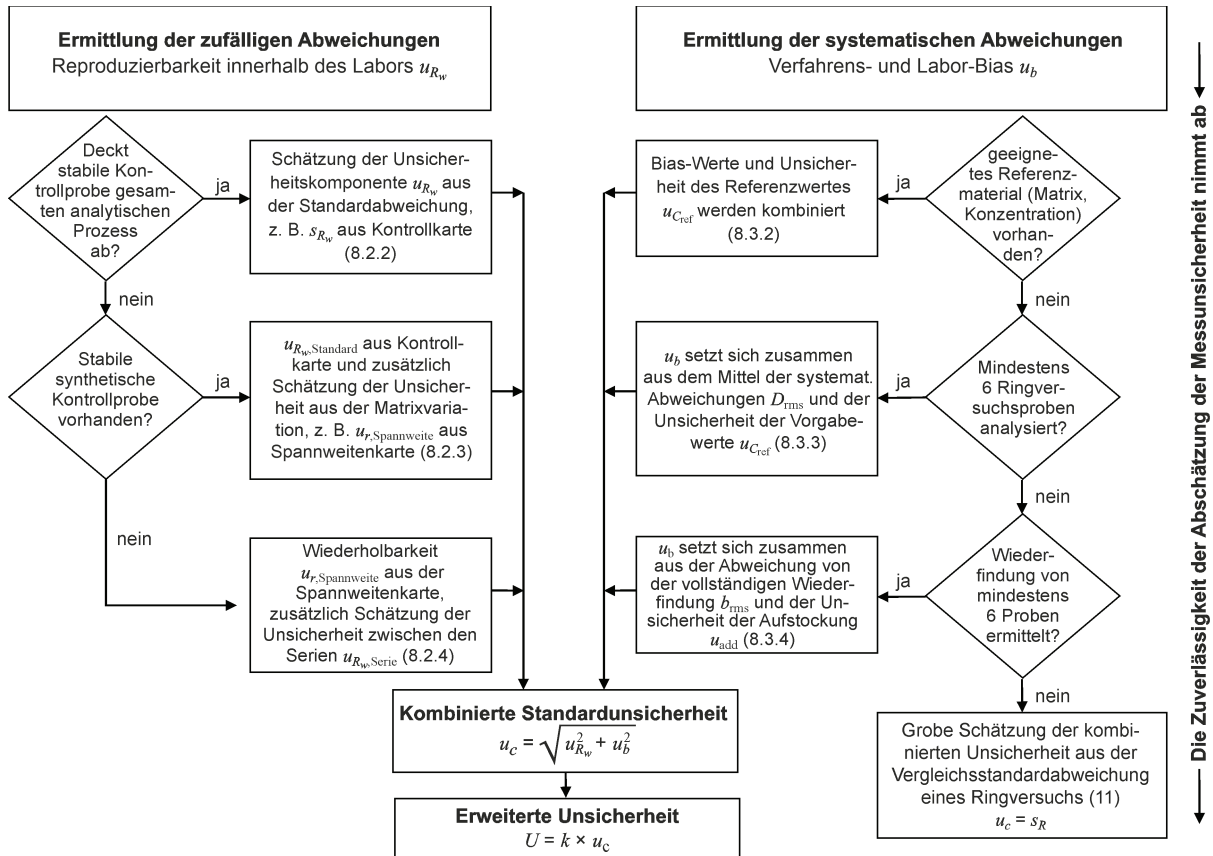


Bild 1 — Schema des Verfahrens für die Schätzung der Messunsicherheit (einschließlich Verweisen auf die entsprechenden Abschnitte und Unterabschnitte dieser Internationalen Norm)

8 Auswertung verfügbarer Präzisions- und Biasdaten

8.1 Ansatz und Kriterien

In diesem Dokument formen die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors, u_{Rw} , und die Unsicherheitskomponente aus dem Bias, u_b , die Basis für die Schätzung der Messunsicherheit. Die Unsicherheit kann in absoluten oder relative Einheiten (%) geschätzt werden. Es ist notwendig, dass die Messungen unter Bedingungen der Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors gemacht werden (d. h. an verschiedenen Tagen und, abhängig von den Bedingungen im betreffenden Labor, mit verschiedenen Geräten, verschiedener Kalibrierung und verschiedenen Bedienern). Die ausgewählten Validierungsdaten und Ergebnisse der analytischen Qualitätssicherung müssen für die in Abschnitt 7 beschriebene Spezifikation der Messung repräsentativ sein:

- Messverfahren: Werden alle Schritte der Analyse berücksichtigt (Vorbehandlung, ist die Referenzprobe vergleichbar zu den Prüfproben)?
- Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors: werden alle Bedingungen der Durchführung des Messverfahrens berücksichtigt (z. B. verschiedene Personen, die verschiedene Geräte verwenden)?

E DIN ISO 11352:2024-09

- Messobjekt: Sind Matrixvariationen (z. B. Trinkwasser, Oberflächenwasser, Meerwasser, Abwasser) und alle möglichen Störungen berücksichtigt?

Wenn die Überschätzung der Messunsicherheit akzeptabel ist, d. h., wenn der Zielwert der Messunsicherheit nicht überschritten wird, ist das Ergebnis dieses experimentellen Ansatzes einschließlich einer möglichen Überschätzung noch akzeptabel. Wenn die Überschätzung nicht akzeptabel ist, muss eine detailliertere Schätzung durchgeführt werden, die einen Teil eines Modellierungsansatzes umfassen kann, wie er z. B. in [3] beschrieben ist.

Bild 1 zeigt eine schematische Darstellung des Verfahrens.

Unsicherheitsberechnungen können entweder mit absoluten oder relativen Werten durchgeführt werden (siehe 7.2 und Anhang A).

Anhang C enthält Beispiele für die Abschätzung der Messunsicherheit nach dieser Internationalen Norm.

ANMERKUNG Die Messunsicherheit kann auf verschiedene Weise geschätzt werden. Im Idealfall sollten die Schätzungen zu einem statistisch identischen Ergebnis führen. Ist dies nicht der Fall, kann dies die Folge davon sein, dass nicht alle Quellen der Unsicherheit erfasst wurden. In diesem Fall wird die Unsicherheit unterschätzt. Es kann aber auch vorkommen, dass selbst die korrekte Anwendung der Methode zu einer Überschätzung der Unsicherheit führt. Dieser hohe Wert kann die Folge von Unsicherheitskomponenten sein, die nicht mit der betrachteten Messmethode in Verbindung stehen, z. B. diejenigen, die mit dem Referenzwert eines Referenzmaterials oder der Unsicherheit der Konzentration einer in Wiederfindungsversuchen verwendeten Lösung verbunden sind.

8.2 Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors

8.2.1 Allgemeines

Die Schätzung der zufälligen Variationen der Messergebnisse muss unter denselben Bedingungen gemacht werden wie die Routineanalytik.

Diese Bedingungen sind normalerweise gegeben, wenn Qualitätskontrollproben analysiert werden, die Testproben ähneln.

Zur Abschätzung der Unsicherheitskomponente für die laborinterne Reproduzierbarkeit u_{Rw} , werden drei Ansätze beschrieben, siehe 8.2.2, 8.2.3 bzw. 8.2.4.

Es ist wichtig, langfristige Schwankungen einiger Unsicherheitskomponenten abzudecken, die im Labor kurzfristig systematisch auftreten, z. B. verursacht durch unterschiedliche Stammlösungen, neue Chargen kritischer Reagenzien, Neukalibrierungen von Geräten usw. Für die endgültige Schätzung der Standardabweichung ist bei diesen Ansätzen daher eine Mindestanzahl von zwanzig Messungen (mehr wäre besser) erforderlich. Für eine vorläufige Abschätzung der Messunsicherheit (z. B. bei der Validierung eines Verfahrens) kann es ausreichend sein, eine geringere Anzahl von Wiederholungen zu verwenden (mindestens jedoch sind acht erforderlich). Dies verringert natürlich das Vertrauen in die Schätzung.

Wenn Zielwertregelkarten mit Kontroll- und Warngrenzen verwendet werden, muss die Standardabweichung berechnet werden, indem die Kontrollgrenze bei einer Mittelwert-Regelkarte durch drei und bei einer Spannweitenregelkarte durch 3,69 dividiert wird [4]. Wenn Annahmeregeln nach ISO 7870-3 [6] mit nur Kontrollgrenzen verwendet werden, kann der akzeptable Bereich als Rechteckverteilung betrachtet werden und die Standardabweichung wird berechnet, indem die Kontrollgrenze durch die Quadratwurzel von drei dividiert wird.

ANMERKUNG 1 Die Zielkontrollgrenzen werden normalerweise weiter festgelegt als die Kontrollgrenzen, die auf der Standardabweichung der QC-Ergebnisse basieren.

ANMERKUNG 2 Eine vorläufige Schätzung der Unsicherheit kann beim Vergleich mit einem Zielwert der Messunsicherheit während des Verfahrensvalidierungsprozesses verwendet werden.

ANMERKUNG 3 Es wird anerkannt, dass die Analyse von mindestens zwanzig Messungen zwar für die große Anzahl von Situationen angemessen ist, es aber auch Fälle gibt, in denen dies nicht der Fall ist. Je höher die Anzahl der Messungen, desto höher ist die Zuverlässigkeit der Schätzung. Idealerweise sollten die für die endgültige Schätzung verwendeten Daten einen Zeitraum von z. B. einem Jahr abdecken [2].

Beispiele sind in Anhang C aufgeführt.

8.2.2 Kontrollproben, die den gesamten Analysenprozess abdecken

Die Unsicherheitskomponente für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors, u_{R_W} , kann direkt aus der Standardabweichung der Qualitätskontrollergebnisse (erhalten z. B. aus Qualitätsregelkarten) geschätzt werden, wenn die Kontrollproben:

- stabil sind;
- den gesamten Analysenprozess abdecken;
- alle Probenvorbereitungsschritte beinhalten;
- regelmäßig unter den in 8.2.1. beschriebenen Bedingungen analysiert werden;
- in Matrix und Analytkonzentration ähnlich zu Prüfproben sind.

Daher ist

$$u(R_W) = s_{R_W} \quad (1)$$

wobei s_{R_W} die Standardabweichung der Qualitätskontrollergebnisse ist.

ANMERKUNG Die Kontrollproben können reale oder aufgestockte Proben sein.

Wenn das Analysenverfahren einen breiten Konzentrationsbereich oder Bereich von Matrices abdeckt und die Unsicherheitskomponente für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors, u_{R_W} , mit der Konzentration variiert, ist es notwendig, Qualitätskontrollproben zu analysieren, die unterschiedliche Matrices und Konzentrationsniveaus umfassen.

8.2.3 Verwenden von Standardlösungen und Wiederholmessungen von Prüfproben

Wenn keine Qualitätskontrollproben mit identischer Matrix zu den Prüfproben verfügbar sind und synthetische Standardlösungen (mit einer Matrix, die sich von der von Routineproben unterscheidet) ohne Probenvorbereitung verwendet werden, sollte die zusätzliche Unsicherheitskomponente aufgrund von Variationen in der Probenvorbereitung, von möglicherweise erhöhter Inhomogenität des Analyten in der Matrix und von leichten Variationen in der Matrix berücksichtigt werden.

Diese zusätzlichen Unsicherheiten können, z. B. aus Spannweitenregelkarten unter Verwendung von Proben mit verschiedenen Matrices abgeschätzt werden. Alle Wiederholungsmessungen für die Spannweitenregelkarte müssen einer separaten Probenvorbereitung unterzogen werden. Zur Berechnung der gepoolten Standardabweichung aus diesen Daten siehe Anhang B.

Da die Unsicherheitskomponente aus der Spannweitenregelkarte, $u_{r,range}$ nur die Wiederholbarkeitskomponente abdeckt, muss sie mit der Unsicherheit der Ergebnisse aus der analysierten Qualitätskontrollprobe, d. h. den Standardlösungen, kombiniert werden, um eine zuverlässige Schätzung der Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors zu erhalten.

$$u_{R_W} = \sqrt{u_{R_W,stand}^2 + u_{r,range}^2} \quad (2)$$

Dabei ist

$u_{R_w, \text{stand}}$ die Standardunsicherheitskomponente aus den Ergebnissen von Standardlösungen, die als Qualitätskontrollproben verwendet werden;

$u_{r, \text{range}}$ die Standardunsicherheitskomponente aus der Spannweitenregelkarte.

Die Unsicherheitskomponente aus der Wiederholbarkeit geht teilweise doppelt in diese Schätzung ein, nämlich die Wiederholbarkeit aus Standardlösungen (Teil von $u_{R_w, \text{stand}}$) sowie die Wiederholbarkeit aus Prüfproben. Das führt zu einer Überschätzung. Im Allgemeinen ist jedoch der Wiederholbarkeitsteil der Unsicherheitskomponente für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors, u_{R_w} , gering, wenn Messungen an Standards in einer Konzentration durchgeführt werden, die deutlich über der Bestimmungsgrenze liegt.

Wenn die Messungen der Standards für die Mittelwert-Kontrollkarte auch die Probenvorbereitung umfassen, kommt es zu mehr Doppelerfassungen und damit Überschätzungen.

ANMERKUNG Sollte es bei der Probenvorbereitung von Tag zu Tag einen unterschiedlichen Bias geben (z. B. durch unterschiedliche Kontamination), wird dieser Beitrag nicht berücksichtigt.

8.2.4 Instabile Kontrollproben

Wenn keine stabilen Qualitätskontrollproben verfügbar sind, z. B. für die Bestimmung von Sauerstoff in Wasser, kann die Unsicherheitskomponente für die Wiederholbarkeit aus einer gepoolten Standardabweichung von Wiederholanalysen berechnet werden (siehe Anhang B). Für eine vorläufige Abschätzung dieses Unsicherheitsbeitrags ist eine Mindestanzahl von 20 Mehrfachmessungen für die Spannweitenregelkarte erforderlich. Für eine zuverlässigere Schätzung sollte die Anzahl der Messungen deutlich höher sein. Für vorläufige Schätzungen der Messunsicherheit siehe Anforderungen an die Anzahl der Messungen in 8.2.1.

Für die Unsicherheitskomponente, die sich aus Schwankungen zwischen Tagen oder Analyseläufen ergibt (z. B. durch Änderungen in der Kalibrierung oder durch Änderungen im Zustand der Instrumente usw.), $u_{R_w, \text{run}}$, sind andere Verfahren zur Schätzung erforderlich.

In vielen Fällen beruht diese Komponente auf einer wissenschaftlichen Beurteilung, die auf der Erfahrung des Analytikers basiert (siehe ISO/IEC Guide 98-3:2008, 4.3.1).

$$u_{R_w} = \sqrt{u_{r, \text{range}}^2 + u_{R_w, \text{run}}^2} \quad (3)$$

Dabei ist

$u_{r, \text{range}}$ Die Standardunsicherheitskomponente aus der Spannweitenregelkarte, siehe Abschn. 8.2.3;

$u_{R_w, \text{run}}$ Die Standardunsicherheitskomponente aus Variationen zwischen Analysenläufen.

8.3 Bias

8.3.1 Allgemeines

Wenn möglich, sollten Bias-Quellen immer beseitigt werden. Gemäß ISO/IEC Guide 98-3 soll ein Messergebnis immer korrigiert werden, wenn der Bias signifikant ist und zuverlässig geschätzt werden kann. Dies wird üblicherweise bei der Entwicklung eines Messverfahrens festgelegt.

In vielen Fällen kann der beobachtete Bias abhängig von der Matrix und der Konzentration des Analyten variieren. Dies kann durch die Verwendung mehrerer Matrix-Referenzmaterialien berücksichtigt werden.

Um die aus dem Bias resultierende Unsicherheit, u_b , zu beurteilen, müssen zwei Komponenten geschätzt werden:

a) der Bias selbst (als Differenz zum Nominal- oder zertifizierten Referenzwert);

b) die Unsicherheit des Nominal- oder zertifizierten Referenzwerts.

ANMERKUNG Die Bias-Unsicherheitskomponente kann vernachlässigt werden, wenn $u_b < \frac{u_{RW}}{3}$, weil dann der Beitrag zur kombinierten Unsicherheit kleiner als 11 % sein wird.

In 8.3.2, 8.3.3 bzw. 8.3.4 werden drei Ansätze zur Schätzung der aus dem Bias resultierenden Unsicherheit beschrieben:

- die Analyse geeigneter Referenzmaterialien;
- die Teilnahme an Ringversuchen;
- Wiederfindungsexperimente mit geeigneten Proben.

8.3.2 Analyse geeigneter Referenzmaterialien

Die Ergebnisse der regelmäßigen Analyse geeigneter Referenzmaterialien können verwendet werden um die aus dem Bias resultierende Messunsicherheitskomponente, u_b , zu schätzen. Jedes Referenzmaterial sollte in mindestens sechs Analysenläufen analysiert worden sein.

ANMERKUNG 1 Es wird anerkannt, dass, obwohl die Analyse der Referenzmaterialien in mindestens sechs Serien von Analysen in einer großen Zahl von Situationen angemessen sein mag, es auch solche gibt, bei denen dies nicht angemessen ist. Je größer die Anzahl an Ergebnissen ist, desto größer ist das Vertrauen in die Schätzung.

Die Unsicherheit des Referenzwerts des zertifizierten Referenzmaterials kann aus dem Zertifikat des Herstellers erhalten werden. Gegebenenfalls ist es notwendig, die auf dem Zertifikat angegebene Unsicherheit in eine Standardunsicherheit umzuwandeln, z. B. wenn die Unsicherheit als erweiterte Unsicherheit ausgedrückt wurde oder als Vertrauensintervall. Für andere Referenzmaterialien wird die Unsicherheit des Referenzwertes aus geeigneten statistischen Daten erhalten, z. B. für Materialien aus Ringversuchen aus der Vergleichstandardabweichung (siehe 8.3.3).

Um eine zuverlässige Schätzung der aus dem Bias resultierenden Messunsicherheitskomponente, u_b , zu erhalten, ist es ratsam, mehrere Referenzmaterialien zu verwenden, die den Anwendungsbereich der analytischen Methode (verschiedene Matrices und Konzentrationsniveaus) abdecken. Wird nur ein Referenzmaterial verwendet, kann es sein, dass die Unsicherheit zu niedrig geschätzt wird.

Wenn mehrere Referenzmaterialien verwendet werden, werden verschiedene Werte für den Bias erhalten, die verwendet werden, um die Unsicherheitskomponente b_{rms} zu berechnen. Die aus dem Bias resultierende Unsicherheitskomponente, u_b , ist dann:

$$u_b = \sqrt{\bar{u}_{C_{ref}}^2 + b_{rms}^2} \quad (4)$$

Dabei ist

$\bar{u}_{C_{ref}}$ die mittlere Unsicherheit der Referenzwerte;

b_{rms} Die Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate (quadratisches Mittel) der individuellen Bias-Werte, gegeben als

$$b_{rms} = \sqrt{\frac{\sum (b_i)^2}{n_r}} \quad (5)$$

Dabei ist

b_i die Differenz zwischen dem Mittelwert der Messwerte und dem anerkannten Referenzwert des i -ten Referenzmaterials

E DIN ISO 11352:2024-09

n_r die Zahl der Referenzmaterialien.

Wenn die individuellen Biaswerte und die Unsicherheiten der Referenzwerte signifikant variieren, kann es notwendig sein, für die verschiedenen Fälle separate Unsicherheiten abzuschätzen.

Wenn nur ein Referenzmaterial verfügbar ist, dann werden die Ergebnisse der Analysen dieses Referenzmaterials als beste verfügbare Schätzung für die aus dem Bias resultierende Messunsicherheitskomponente, u_b , behandelt.

Für die Verwendung nur eines Referenzmaterials ist die aus dem Bias resultierende Unsicherheitskomponente gegeben durch:

$$u_b = \sqrt{b^2 + \left(\frac{s_b}{\sqrt{n_M}}\right)^2} + u_{C_{\text{ref}}}^2 \quad (6)$$

Dabei ist

b die Differenz zwischen dem Mittelwert der Messwerte und dem anerkannten Referenzwert;

s_b die Standardabweichung der Messwerte des Referenzmaterials;

n_M die Zahl der Biasmessungen an dem Referenzmaterial;

$u_{C_{\text{ref}}}$ die Unsicherheit des Referenzwerts.

ANMERKUNG 2 Wenn nur ein Referenzmaterial verwendet wird, dann kann die Unsicherheit der Bias-Schätzung $s_b/\sqrt{n_M}$ einen signifikanten Beitrag zu u_b liefern und wird daher in die Gleichung einbezogen (siehe [7]).

8.3.3 Teilnahme an Ringversuchen

Ergebnisse von Ringversuchen dürfen in derselben Weise wie die Ergebnisse der Analyse von Referenzmaterialien verwendet werden, wenn angenommen wird, dass der zugewiesene Wert im Ringversuch ein ausreichend guter Schätzwert für den wahren Wert ist.

ANMERKUNG 1 Für jedes zertifizierte Referenzmaterial kann ein Schätzwert für den Bias aus einem Mittelwert, basierend auf mehreren Messungen an verschiedenen Tagen, erhalten werden. In Ringversuchen werden häufig Einzelmessungen an einem einzelnen Tag durchgeführt. Deshalb wird die Differenz zwischen dem Laborergebnis und dem zugewiesenen Wert für verschiedene Ringversuchsproben berechnet. Diese Differenz enthält dann Beiträge sowohl aus der aus dem Bias resultierenden Unsicherheitskomponente, u_b , als auch aus der Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors, u_{R_W} . Die Beiträge aus beiden Komponenten können zu einer Überschätzung der Messunsicherheit führen.

Zur Schätzung des Bias aus Ringversuchsergebnissen sollte ein Labor mindestens 6 verschiedene Proben innerhalb eines oder mehrerer Ringversuche analysiert haben.

ANMERKUNG 2 Es wird anerkannt, dass, obwohl die Analyse von mindestens sechs Proben in einer großen Zahl von Situationen angemessen sein mag, es auch solche gibt, bei denen dies nicht angemessen ist. Je größer die Anzahl an Proben ist, desto größer ist das Vertrauen in die Schätzung.

Die Differenz, D_i , zwischen den Messergebnissen und den zugewiesenen Werten für die verschiedenen Proben kann sowohl positiv als auch negativ sein. Alle Differenzen werden verwendet, um die Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der Differenzen, D_{rms} , zu schätzen:

$$D_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum D_i^2}{n_{\text{ilc}}}} \quad (7)$$

Dabei ist

D_i die Differenz zwischen dem Messergebnis und dem zugewiesenen Wert für die i -te Probe des Ringversuchs;

n_{ilc} die Zahl der analysierten Ringversuchsproben.

Wenn die einzelnen Differenzen und die Unsicherheiten der zugewiesenen Werte sich signifikant unterscheiden, kann es notwendig sein, die Unsicherheiten für die verschiedenen Fälle einzeln abzuschätzen.

ANMERKUNG 3 Gewöhnlich ist die Unsicherheit des zugewiesenen Werts einer Ringversuchsprobe größer als die Unsicherheit des Referenzwerts eines zertifizierten Referenzmaterials. Deshalb wird gewöhnlich die geschätzte Unsicherheitskomponente größer sein. In einigen Fällen kann die Unsicherheit des zugewiesenen Werts einer Ringversuchsprobe so groß sein, dass sie für die Schätzung der aus dem Bias resultierenden Unsicherheitskomponente nicht verwendet werden kann.

Wenn der Ausrichter des Ringversuchs die Unsicherheit des zugewiesenen Werts, z. B. gemäß der Verfahren, die in ISO 13528 [8] beschrieben sind, berichtet, sollte diese verwendet werden.

Wenn keine Information vom Ausrichter verfügbar ist, aber bekannt ist, dass der zugewiesene Wert aus einem Konsensmittelwert der Teilnehmerergebnisse, berechnet als robuster oder arithmetischer Mittelwert, abgeleitet wurde, dann muss $u_{C_{ref},i}$ für jeden zugewiesenen Wert berechnet werden als:

$$u_{C_{ref},i} = 1,25 \times \frac{s_{R,i}}{\sqrt{n_{p,i}}} \quad (8)$$

Dabei ist

$u_{C_{ref},i}$ die Unsicherheit des zugewiesenen Wertes der Ringversuchsprobe i ;

$s_{R,i}$ die Vergleichstandardabweichung im Ringversuch für die Probe i ;

$n_{p,i}$ die Anzahl der teilnehmenden Laboratorien für die Probe i .

ANMERKUNG 4 Wie in ISO 13528 [8] festgelegt, gilt der Faktor als konservative (hohe) Schätzung, um zu berücksichtigen, dass die Ergebnisse von Eignungsprüfungen typischerweise nicht normalverteilt sind und unbekannte Anteile von Ergebnissen aus unterschiedlichen Verteilungen enthalten.

Die mittlere Unsicherheit der zugewiesenen Werte der Ringversuchsproben, $\bar{u}_{C_{ref}}$, wird berechnet als:

$$\bar{u}_{C_{ref}} = \frac{\sum u_{C_{ref},i}}{n_{ilc}} \quad (9)$$

Dabei ist

$u_{C_{ref},i}$ die Unsicherheit des zugewiesenen Wertes der Ringversuchsprobe i ;

n_{ilc} Die Anzahl der analysierten Ringversuchsproben.

Schließlich wird die aus dem Bias resultierende Standardunsicherheitskomponente, u_b , wie folgt berechnet:

$$u_b = \sqrt{D_{rms}^2 + \bar{u}_{C_{ref}}^2} \quad (10)$$

Dabei ist

D_{rms} die Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der Differenzen;

$\bar{u}_{C_{ref}}$ die mittlere Unsicherheit der zugewiesenen Werte der Ringversuchsproben.

8.3.4 Wiederfindungsexperimente

Wiederfindungsexperimente, die die Wiederfindung einer bekannten Menge an Analyten, die einer vorher analysierten Probe hinzugefügt wurde, abschätzen, können ebenfalls zur Schätzung des Bias verwendet werden. Die zugegebene Menge muss viel größer sein als die in der Probe vorhandene Menge (mindestens um einen Faktor 3 bis 5), um eine zuverlässige Wiederfindung zu schätzen.

In diesem Fall besteht die aus dem Bias resultierende Unsicherheit, u_b , aus zwei Komponenten: der Differenz zwischen beobachteter und vollständiger Wiederfindung des Analyten und der Unsicherheit in der Konzentration des zugegebenen Analyten.

Die Wiederfindungsexperimente sollten mit mindestens sechs verschiedenen Proben der relevanten Matrix durchgeführt werden.

ANMERKUNG 1 Es wird anerkannt, dass, obwohl die Analyse von mindestens sechs verschiedenen Proben der relevanten Matrix in einer großen Zahl von Situationen angemessen sein mag, es auch solche gibt, bei denen dies nicht angemessen ist. Je größer die Anzahl an Wiederfindungsexperimenten ist, desto größer ist das Vertrauen in die Schätzung.

Die aus dem Bias resultierende Standardunsicherheit, u_b , geschätzt aus Wiederfindungsexperimenten, ist:

$$u_b = \sqrt{b_{\text{rms}}^2 + u_{\text{add}}^2} \quad (11)$$

Dabei ist

b_{rms} die Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der Abweichungen aus den Wiederfindungsexperimenten;

u_{add} die Unsicherheit in der Konzentration des zugegebenen Analyten.

Die Wurzel aus dem Mittelwert der Quadrate der Abweichungen aus den Wiederfindungsexperimenten, b_{rms} , wird erhalten aus:

$$b_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\sum b_i^2}{n_\eta}} \quad (12)$$

Dabei ist

b_i die Abweichung von der vollständigen Wiederfindung (100 %) im i -ten Wiederfindungsexperiment oder von der mittleren Wiederfindung, wenn die Ergebnisse mit dieser mittleren Wiederfindung korrigiert werden;

n_η die Anzahl der Wiederfindungsexperimente.

ANMERKUNG 2 Wenn die Ergebnisse mit dem mittleren Bias (Wiederfindung) aus demselben Datensatz korrigiert werden, wäre es statistisch korrekter durch $n_\eta - 1$ zu dividieren.

Wenn die einzelnen Bias-Werte sich signifikant unterscheiden, kann es notwendig sein, die Unsicherheiten für die verschiedenen Fälle einzeln abzuschätzen.

Der Bias aus Wiederfindungsexperimenten enthält Beiträge von beiden Unsicherheitskomponenten, u_b und u_{R_w} . Diese Beiträge können zu einer Überschätzung der Messunsicherheit führen. Deshalb sollte jede Wiederfindung, die zur Berechnung der Abweichung, b_i , verwendet wird, idealerweise eine mittlere Wiederfindung aus sechs Bestimmungen sein, um den Beitrag der Komponente u_{R_w} zu reduzieren.

Die Unsicherheit in der Konzentration des zugegebenen Analyten, u_{add} , besteht aus zwei Komponenten: der Unsicherheit des zugegebenen Volumens, u_V , und der Unsicherheit der Konzentration der zugegebenen Lösung, u_{conc} .

Die Unsicherheit des zugegebenen Volumens, u_V , kann häufig aus den Informationen der Hersteller der volumetrischen Glasgeräte abgeschätzt werden. Systematische und zufällige (Wiederholbarkeit) Fehler müssen berücksichtigt werden. Der systematische Fehler wird häufig als „maximale Abweichung“ bezeichnet. Wenn nur unzureichende Informationen verfügbar sind, muss eine Rechteckverteilung angenommen und die systematische Standardunsicherheitskomponente, $u_{V,b}$ addiert werden, die wie folgt berechnet wird:

$$u_{V,b} = \frac{\varepsilon_{V,\text{max}}}{\sqrt{3}} \quad (13)$$

Dabei ist

$\varepsilon_{V,\text{max}}$ die maximale Abweichung des Volumens vom spezifizierten Wert (Herstellerangabe).

Wenn die Temperatur von der vom Hersteller der volumetrischen Glasgeräte spezifizierten abweicht, muss auch dies berücksichtigt werden (für weitere Informationen, siehe [3]).

Die zufällige Unsicherheitskomponente des zugegebenen Volumens, $u_{V,\text{rep}}$, nach Angaben der Hersteller wird oft als Standardabweichung angegeben.

Die Unsicherheitskomponente für das zugegebene Volumen, u_V , ist damit gegeben zu:

$$u_V = \sqrt{u_{V,b}^2 + u_{V,\text{rep}}^2} \quad (14)$$

Dabei ist

$u_{V,b}$ die systematische Unsicherheitskomponente für das zugegebene Volumen;

$u_{V,\text{rep}}$ die zufällige Unsicherheitskomponente des zugegebenen Volumens (unter Wiederholbedingungen).

Anforderungen aus Normen für volumetrische Geräte können direkt für die Schätzung von $u_{V,b}$ und $u_{V,\text{rep}}$ verwendet werden.

Wenn die im Wiederfindungsexperiment verwendete Lösung ein zertifiziertes Referenzmaterial ist, dann kann die Unsicherheit der Konzentration dem Zertifikat entnommen werden. Wenn die Lösung vom Labor hergestellt wird, muss die Unsicherheit der Konzentration in geeigneter Weise geschätzt werden (als Beispiel siehe B.3).

Die Unsicherheit in der Konzentration des zugegebenen Analyten, u_{add} , wird berechnet zu:

$$u_{\text{add}} = \sqrt{u_V^2 + u_{\text{conc}}^2} \quad (15)$$

Dabei ist

u_V die Unsicherheitskomponente des zugegebenen Volumens;

u_{conc} die Unsicherheit in der Konzentration der Aufstocklösung.

Schließlich wird die mit dem Verfahrens- und Labor-Bias zusammenhängende Standardunsicherheit, u_b , nach Gleichung (11) berechnet.

Das Wiederfindungsexperiment deckt möglicherweise nicht alle Unsicherheitsquellen ab. Relevante Beiträge ($> u_c/3$), z. B. die durch Störsubstanzen verursachten, müssen separat betrachtet werden.

9 Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit

Die kombinierte Standardunsicherheit, u_c , aus den Standardunsicherheiten, u_j , oder die kombinierte relative Standardunsicherheit, $u_{c,rel}$, aus den relativen Standardunsicherheiten, $u_{j,rel}$, für alle J Quellen von Unsicherheiten berechnen:

$$u_c = \sqrt{\sum_{j=1}^J u_j^2} \quad (16)$$

$$u_{c,rel} = \sqrt{\sum_{j=1}^J u_{j,rel}^2} \quad (17)$$

Wenn es außer u_{R_w} und u_b keine weiteren Unsicherheitskomponenten gibt, dann wird die kombinierte Standardunsicherheit nach Gleichung (18) berechnet.

$$u_c = \sqrt{u_{R_w}^2 + u_b^2} \quad (18)$$

10 Berechnung der erweiterten Unsicherheit

Die erweiterte Unsicherheit, U , oder die relative erweiterte Unsicherheit, U_{rel} , mit einem Erweiterungsfaktor $k = 2$ berechnen. Dies entspricht ungefähr einem symmetrischen Vertrauensintervall von 95 %.

$$U = 2u_c \quad (19)$$

$$U_{rel} = 2u_{c,rel} \quad (20)$$

11 Abschätzung der Messunsicherheit aus der Vergleichstandardabweichung

Wenn Daten von Laborvergleichsuntersuchungen nach ISO 5725-2 [9] verfügbar sind, kann die Messunsicherheit nach ISO 21748 [10] auch näherungsweise aus der Vergleichstandardabweichung, s_R , der Laborvergleichsuntersuchung geschätzt werden. Zu diesem Zweck wird s_R mit einem Faktor 2 multipliziert und das Ergebnis ist ein Schätzwert für die erweiterte Unsicherheit U (für weitere Informationen siehe ISO 21748 [10]). Wenn Daten aus einer Laborvergleichsuntersuchung genutzt werden, muss das Labor sicherstellen, dass die Standardabweichung innerhalb des Labors von wiederholten Messungen vergleichbar ist mit der Wiederholstandardabweichung, die in der Laborvergleichsuntersuchung erhalten wurde. Das Labor muss auch auf grobe Biasfehler prüfen.

Die Vergleichstandardabweichung für eine Methode aus einem Eignungstest-Ringversuch, in dem keine Wiederholstandardabweichung angegeben wurde, kann in ähnlicher Weise genutzt werden.

Dies ist ein Ansatz, der insbesondere dann sinnvoll ist, wenn nur wenige Daten als erste Schätzung vorliegen. Es sollte durch die in Abschnitt 8 beschriebenen Schätzungen ergänzt werden, sobald weitere Daten verfügbar sind.

12 Unsicherheitsangabe

Die komplette Angabe der Messunsicherheit besteht aus der Messunsicherheit selbst und dem gewählten Vertrauensniveau.

BEISPIEL Massenkonzentration SO_4^{2-} in Abwasser (ISO 10304-1 [11]): $(100 \pm 8) \text{ mg/l}$

Mit der folgenden Fußnote:

Die Messunsicherheit stellt die erweiterte Unsicherheit dar und wurde mit einem Erweiterungsfaktor von $k = 2$ erhalten. Dies entspricht einem Vertrauensniveau von ungefähr 95 %.

ANMERKUNG Die Empfehlung in einer Anmerkung in ISO/IEC Guide 98-3:2008, Anhang A.7, besagt, dass die geschätzte erweiterte Unsicherheit U nicht mit einer übermäßigen Anzahl von Stellen angegeben werden sollte. In der Regel genügt die Angabe von höchstens zwei signifikanten Ziffern. Bezüglich Rundung: Manchmal kann es angebracht sein, Unsicherheiten aufzurunden und nicht auf die nächste Ziffer zu runden. Beispielsweise könnte 10,47 auf 11 aufgerundet werden. Allerdings sollte der gesunde Menschenverstand vorherrschen und ein Wert wie 28,05 auf 28 abgerundet werden.

Anhang A (informativ)

Aufteilung des Messbereichs in zwei Teile — konstante absolute und konstante relative Unsicherheiten

A.1 Einführung

Wenn eine Analysemethode nur bei höheren Konzentrationen verwendet wird, kann in den meisten Fällen davon ausgegangen werden, dass die Unsicherheit proportional zur Konzentration ist, und die relative Unsicherheit kann dann verwendet werden. Wenn eine Methode einen kalibrierten Bereich von niedrigen bis hohen Werten abdeckt, werden sowohl die absolute als auch die relative Unsicherheit verwendet. Die Beziehung zwischen absoluter Messunsicherheit und Konzentration für viele instrumentelle Analyseverfahren ist in Bild A.1 unten dargestellt (siehe auch [2], [12], [13]). Interne Qualitätskontroll- oder Eignungsprüfungsprogramme können zur Ermittlung dieser Beziehung herangezogen werden, da davon ausgegangen werden kann, dass die Standardabweichungen unter Wiederholbarkeits-, laborinternen Reproduzierbarkeits- oder Vergleichbedingungen eine ähnliche Beziehung aufweisen.

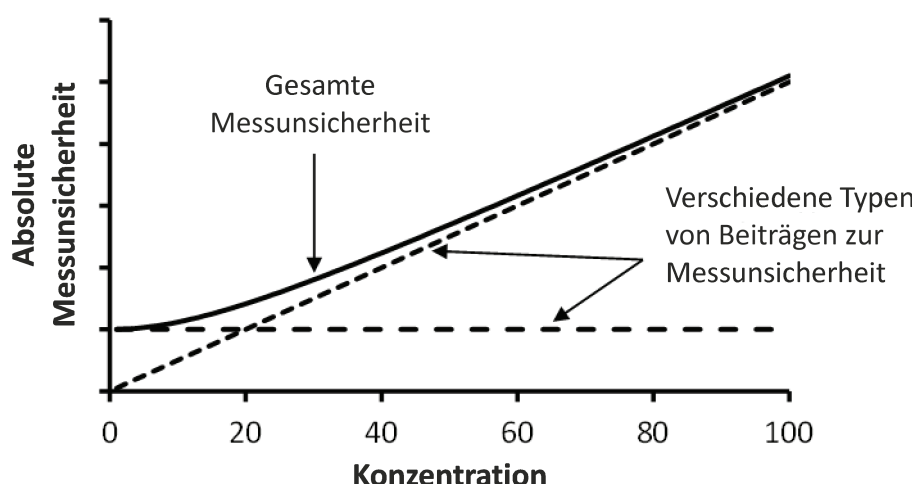


Bild A.1 — Beziehung zwischen absoluter Messunsicherheit und Konzentration für viele instrumentelle analytische Techniken (aus [2])

Die gesamte Messunsicherheit (durchgezogene Linie in Bild A.1) besteht typischerweise aus Beiträgen, die 1) unabhängig von der Konzentration und 2) proportional zur Konzentration sind (gestrichelte Linien). Der Punkt, an dem sich diese beiden Linien bei einer Konzentration von etwa 20 in Bild A.1 treffen, wird als Übergangspunkt, c_T , bezeichnet. Die Beziehung zwischen absoluter Messunsicherheit und Konzentration kann durch eine etwas einfachere Beziehung angenähert werden, die in Bild A.2 (a) dargestellt ist. Die entsprechende Beziehung zwischen relativer Messunsicherheit und Konzentration ist in Bild A.2 (b) dargestellt.