

Bestimmungsunsicherheit

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

Grundlage für die Ermittlung der Bestimmungsunsicherheit (BU)

Bei der Ermittlung der BU berufen sich die akkreditierten Laboratorien weitgehend auf den GUM, den Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, 1993 erstmals herausgegeben von der ISO (International Standardisation Organisation). In diesem Leitfaden werden die beiden Fehlertypen – zufälliger und systematischer – derart kombiniert, dass eine einzige Zahl die gesamte Unsicherheit eines Prüfmethodeparameters beschreibt. Benutzt man noch das Verfahren des Erweiterungs-Faktors, das ebenfalls im GUM beschrieben ist, wird

die BU zusätzlich mit einer statistischen Bestimmtheit versehen, beispielsweise 95% bei der Verwendung eines Faktors von $k=2$. Bei diesem Beispiel spricht der GUM von der kombinierten erweiterten Unsicherheit mit Vertrauensbereich von 95%.

Die BU bei der Bachema AG

Die Bachema AG klassifiziert seine Prüfmethodeparameter in verschiedene BU-Klassen. Diese Klassifizierung macht eine robuste Aussage über die Verlässlichkeit und Interpretierbarkeit eines Analyseergebnisses. Beispielsweise wird für die Analyse von PAK in Wasser eine BU Klasse von 12–24% ausgewiesen. Dies bedeutet, dass ein entsprechendes Ergebnis kaum genauer ist als $\pm 12\%$, jedoch innerhalb von $\pm 24\%$ des berichteten Wertes liegt, dies mit einer Wahrscheinlichkeit von 95%. In der heutigen Anwendung werden 4 Klassen unterschieden:

- a) 2–6%
- b) 6–12%
- c) 12–24%
- d) 24–48%

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

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

Die entsprechende Klasse bezieht sich auf Analyseergebnisse im relevanten Konzentrationsbereich und hat eine statistische Sicherheit von 95%. Für Ergebnisse bei der Bestimmungsgrenze (BG) ist die deklarierte BU in der Regel nicht anwendbar, hier muss mit einem zusätzlichen Un-

sicherheitsfaktor von 3 und mehr gerechnet werden.

Ermittlung und Überprüfung der BU

Damit die ausgewiesene BU verlässlich für alle Proben anwendbar ist, hat die Bachema AG ein dreistufiges Verfahren zur Ermittlung und Überprüfung entwickelt und etabliert. In einem ersten Schritt wird die BU eines Prüfmethodeparameters auf zwei Arten ermittelt:

- a) aufgrund von statistischen Validierungsexperimenten (s. GUM Methode A),
- b) aufgrund von geschätzten Fehlerbeiträgen von Arbeitsschritten der jeweiligen Prüfmethode (s. GUM Methode B).

In einem zweiten Schritt wird dem Prüfmethodeparameter eine der vier festgelegten Klassen zugeordnet. Dass sich die beiden Ergebnisse der BU aus a) und b) bzgl. der Klasse widersprechen, kommt vor. In diesem Fall wird jeweils die höhere BU festgelegt und ausgewiesen. In einem endlosen dritten Schritt wird die BU-Klasse mittels Vergleichsmessungen kontinuierlich überprüft. Dazu werden arbeitstäglich Messungen mit Proben von bekanntem Gehalt gemacht und die Abweichung des Ergebnisses vom bekannten Referenzwert berechnet. Ist die Abweichung innerhalb der BU-Klasse, welche der Analysenmethode zugeordnet ist, dann ist die BU Klasse bestätigt. Diese erfolgreiche Bestätigung der BU Klasse ist auch eine der Grundlagen, wie Analyseergebnisse aus Kundenproben validiert werden.

Bestimmungsunsicherheit und seine Wirkung im Vollzug

Die eigentliche Herausforderung im Zusammenhang mit der BU ist, deren Berücksichtigung im Vollzug.

Aus der Geschwindigkeitsüberwachung im Strassenverkehr kennen wir einen möglichen Umgang mit der BU. Hier wird die ermittelte maximale Unsicherheit jeweils vom ermittelten Wert abgezogen. Dadurch ist die ausgewiesene Geschwindigkeit auf dem Bussenstempel meist tiefer als die effektive. Werden die Messgeräte optimiert und die ermittelte BU dadurch tiefer, sind die «freien Kilometer» jedoch plötzlich geringer. In der Umweltanalytik ist theoretisch ein gleiches Vorgehen denkbar. Dort, wo bei der Festlegung der Grenz- und Richtwerte die BU nicht berücksichtigt worden ist, würde sie eine Heraufsetzung der Grenzwerte um den Betrag der BU bewirken. Momentan gängige Praxis ist jedoch, den Grenzwert mit dem erhaltenen Resultat direkt zu vergleichen. Bei Umweltproben – anders als bei Geschwindigkeitsmessungen – variiert die BU von Parameter zu Parameter, von Probe zu Probe und von Labor zu Labor.

