

Was ist der Unsicherheitsfaktor?

Einleitung

Die Unsicherheit eines Messergebnisses ist oft genauso wichtig wie der Wert der gemessenen Größe selbst, da sie bestimmt, welche Entscheidungen auf der Grundlage dieses Ergebnisses getroffen werden können, z. B. die Einhaltung von Vorschriften. Eine angemessene Angabe der Messunsicherheit (MU) ist entscheidend, und es gibt Situationen, in denen das traditionelle, symmetrische erweiterte Unsicherheitsintervall nicht ausreicht. In diesem Infoblatt wird das Konzept des Unsicherheitsfaktors erläutert und wie er verwendet werden kann, um unter bestimmten Umständen ein geeignetes und realistisches Unsicherheitsintervall zu erhalten.

Möglichkeiten, die Messunsicherheit anzugeben

Viele Laboratorien schätzen heute die Messunsicherheit und drücken sie in der Regel entweder als erweiterte Unsicherheit (U) oder als relative erweiterte Unsicherheit (U') aus, typischerweise mit einem Erweiterungsfaktor (k) von zwei für ein Vertrauensniveau von etwa 95 %. Das Messergebnis wird dann als $x \pm U$ ausgedrückt (wobei x der Wert der Messgröße ist und \pm "plus-minus" bedeutet). Der Wertebereich, der den Wert der Messgröße (d. h. den wahren Wert der Analytkonzentration) enthält, liegt dann mit etwa 95 %iger Sicherheit zwischen $x - U$ und $x + U$. Ein Beispiel hierfür wäre ein Messergebnis von $50 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$, bei dem der Wert der Messgröße vermutlich zwischen 45 und 55 mg kg^{-1} liegt. Dieser Ansatz funktioniert im Allgemeinen gut, es sei denn, der Wert der MU ist hoch (z.B. die relative Standardunsicherheit u' liegt über 20 %) oder die Häufigkeitsverteilung der wiederholten Messungen ist positiv schief, anstatt der üblichen Gaußschen (d.h. normalen) Form. In diesen Fällen ist der erweiterte Unsicherheitsfaktor ($^F U$) eine nützlichere Art, die MU auszudrücken, und das Messergebnis wird als $x \times / ^F U$ ausgedrückt ($k = 2$, wobei "x/" als "mal-geteilt" bezeichnet wird). Im vorherigen Beispiel, aber mit einer viel größeren MU, die als Unsicherheitsfaktor $^F U = 2,0$ ausgedrückt wird, reicht das Unsicherheitsintervall $50 \times / 2,0$ von 25 (d.h. $50/2$) bis 100 (50×2) mg kg^{-1} , was eindeutig ein asymmetrisches Konfidenzintervall ist.

Wie wird der Unsicherheitsfaktor berechnet? - Eine Fallstudie

Ein Beispiel für die Berechnung des $^F U$ ist die Bestimmung von Blei auf einem kontaminierten Gelände, wobei die MU aus der primären Beprobung des Oberbodens einbezogen wird. Eine ausführliche Beschreibung findet sich an anderer Stelle [1], aber die wichtigsten Punkte sind, dass 100 Probenahmeplätze in einem über das Gelände verteilten Raster beprobt und zur Bestimmung von Pb mittels ICP-OES nach Säureaufschluss in ein kompetentes Labor geschickt wurden. Die MU wurde mit Hilfe der "Duplikat-Methode" ([1] S. 17-19) geschätzt, bei der an 10 zufällig ausgewählten Punkten Doppelproben entnommen wurden, die beide zweimal analysiert wurden, was 40 Messergebnisse ergab.

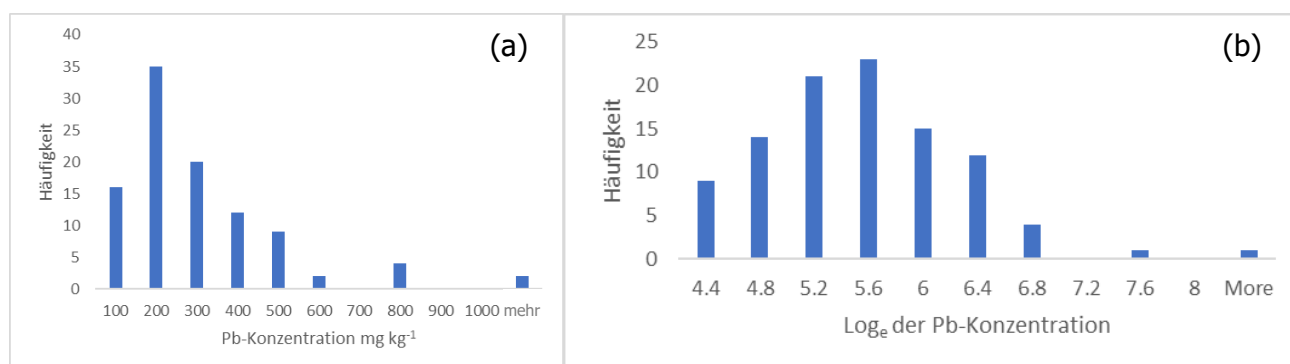


Abbildung 1. Histogramme der in 100 Bodenproben gemessenen Pb-Konzentration (als Massenanteil in mg kg^{-1}) dargestellt auf (a) der ursprünglichen linearen Skala (b) nach Bildung der natürlichen Logarithmen

In diesem Fall wurde die MU nur als Wiederholstandardabweichung geschätzt, die die Hauptquelle der Unsicherheit war. Der analytische Bias wurde durch die Analyse von ZRMs überprüft und als vernachlässigbar eingestuft.



Wenn die MU als U' ausgedrückt wird, wird sie aus der Standardabweichung (s_{meas}) eines gemessenen Größenwerts (x) berechnet, wobei typischerweise $k = 2$ für ein Vertrauensniveau von etwa 95 % verwendet wird, mit der Gleichung

$$U' = 100 \frac{2s_{meas}}{x} \% \quad \text{Gleichung 1}$$

Für die Gültigkeit dieser Gleichung wird vorausgesetzt, dass die Häufigkeitsverteilung der wiederholten Messergebnisse gaußförmig ist. Wenn sich diese Verteilung jedoch als positiv schief erweist (Abb. 1a)*, kann sie durchaus lognormal sein. Dies kann bestätigt werden, indem man die natürlichen Logarithmen aller Messergebnisse, $\ln(x)$ oder $\log_e(x)$, bildet und feststellt, ob sich daraus eine annähernde Normalverteilung ergibt (Abb. 1b).

Der Unsicherheitsfaktor FU kann aus der Standardabweichung ($s_{L,meas}$) dieser 40 log-transformierten Messergebnisse berechnet werden, die durch Anwendung der "Duplikat-Methode" entstanden sind, und zwar mit

$$^FU = \exp(2s_{L,meas}) = e^{2s_{L,meas}} \quad \text{Gleichung 2}$$

In der Praxis kann FU berechnet werden, indem die ursprünglichen 40 Messergebnisse in ein Softwarepaket eingegeben werden, das eine Varianzanalyse (ANOVA) durchführt, z. B. [2]. Für dieses Beispiel wurde ein FU -Wert von 2,62 berechnet, der für den Konzentrationsbereich der Duplikate gilt. Bei einem typischen Einzelmessergebnis von 300 mg kg⁻¹ würde der Wert der Messgröße demnach zwischen 115 (300/2,62) und 784 (300 x 2,62) mg kg⁻¹ liegen. Dieses breite und asymmetrische Konfidenzintervall ist hauptsächlich auf die Unsicherheit bei der Probenahme zurückzuführen, die durch die große Heterogenität der Pb-Verteilung im Boden innerhalb der Probenahmepunkte bedingt ist.

Weiterreichende Auswirkungen

Hohe und asymmetrisch verteilte Unsicherheiten können auch im analytischen Teil des Messprozesses auftreten. In einer Studie zur Bestimmung von gentechnisch veränderten Organismen (GMO) in Soja [3] (Abb. 2) deutet die Verteilung beispielsweise darauf hin, dass FU bei einigen rein analytischen Verfahren sowie bei Verfahren, die von Unsicherheiten bei der Probenahme geprägt sind, am besten geeignet sein könnte, um die MU anzugeben.

In solchen Situationen kann FU mit Gleichung (2) berechnet werden, ohne dass eine ANOVA erforderlich ist.

Kommunikation der MU

Eine Herausforderung bei der Verwendung von FU zur Angabe der MU besteht darin, dem Nutzer der Messergebnisse dessen Bedeutung klar zu vermitteln. Die Angabe eines Messergebnisses kann in der Form $x \times ^FU$ erfolgen. Wir hoffen, dass dieses Infoblatt dazu beitragen kann, die Bedeutung eines in dieser Form ausgedrückten Ergebnisses zu vermitteln.

Weitere Informationen / weiterführende Literatur

[1] Ramsey M. H., Ellison S. L. R. und Rostron P., (Hrsg.) Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: *Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches*. Second Edition. Example A2, p44-52. Eurachem (2019) ISBN 978 0 948926-35-8. Verfügbar unter <http://www.eurachem.org>.

[2] RANOVA3, verfügbar unter <https://www.rsc.org/membership-and-community/connect-with-others/through-interests/divisions/analytical/amc/software/>.

[3] AMC (2004) GMO Proficiency testing: Interpreting z-scores derived from log-transformed data Technical Brief No 18 https://www.rsc.org/images/GMO-proficiency-testing-technical-brief-18_tcm18-214857.pdf.

* In diesem Beispiel (Abb. 1) stammt die Verteilung von 100 verschiedenen Probenahmepunkten. Die Rechtsschiefe wird durch die heterogene Verteilung des Analyten auf dieser Skala verursacht. Diese Heterogenität gilt wahrscheinlich auch für die kleinere Skala innerhalb jedes Probenahmepunktes, was sich in der Schätzung der MU widerspiegelt.

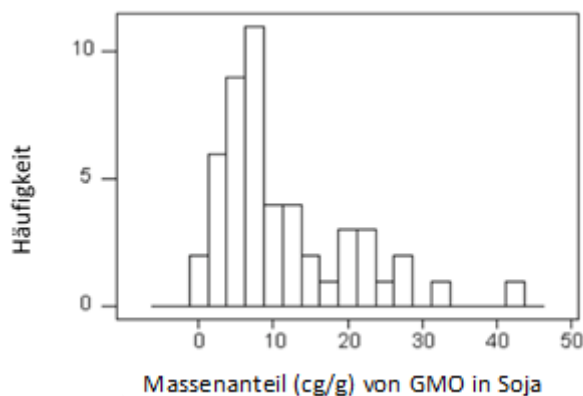


Abbildung 2. Log-normale Verteilung von Ringversuchsergebnissen für GMO in Soja [3]

