



**Eurachem**

*A focus for analytical chemistry in Europe*

# **Terminologie bei Analytischen Messungen**

## **Eine Einführung in den VIM 3**

**1. Auflage 2011  
(deutsch-englische Version 2013)**



# Terminologie bei Analytischen Messungen Eine Einführung in den VIM 3

**Erste Auflage 2011**

**Deutsch-englische Version 2012**

## **Herausgeber**

Vicki Barwick (LGC, UK)

Elizabeth Prichard (UK)

## **Projektgruppe**

### ***Mitglieder***

Vicki Barwick, LGC, UK

Bertil Magnusson, SP Technical Research Institute of Sweden

Ulf Örnemark, LGC Standards, Sweden

Marina Patriarca, Istituto Superiore di Sanità, Italy

Elizabeth Prichard, UK

### ***Reviewer***

Jens Andersen, Technical University of Denmark

O. Yavuz Ataman, Middle East Technical University, Turkey

Zbigniew Dobkowski, Eurachem Poland

Steve Ellison, LGC, UK

Anders Kallner, Karolinska Hospital, Sweden

David Milde, Palacký University in Olomouc, Czech Republic

Viliam Pätoprstý, Slovak Institute of Metrology

Peter Rooney, UKAS, UK

Lorens Sibbesen, Lab Quality, Denmark

Kyriacos Tsimillis, Pancyprian Union of Chemists, Cyprus

## **Danksagung**

Dieses Dokument wurde durch Mitglieder der "Eurachem Education and Training Working Group" und anderen, die sich zu einer Projektgruppe für diese Aufgabe zusammengeschlossen haben, verfasst. Alle, die zu dieser Version beigetragen haben, sind auf der rechten Seite aufgelistet.

Die Erstellung dieser Richtlinie wurde teilweise vom „UK National Measurement System“ unterstützt.

## **Deutsche Übersetzung**

Die Übersetzung ins Deutsche erfolgte durch Dr. Michael Koch mit Unterstützung von EUROLAB-D. Bei der Übersetzung wurde versucht, so weit wie möglich die Nomenklatur aus der offiziellen deutschen Übersetzung des VIM 3 zu verwenden.

Diese Publikation sollte wie folgt zitiert werden:

V. J. Barwick and E. Prichard (Eds), Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3 (2011). ISBN 978-0-948926-29-7. Available from [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).

Terminologie bei Analytischen Messungen – Eine Einführung in  
den VIM 3

Deutsch-englische Fassung

Erste Auflage 2011

Copyright © 2011  
Das Copyright dieses Dokuments liegt bei den Mitgliedern der  
Projektgruppe.

# Inhaltsverzeichnis

Einführung und Anwendungsbereich.....	v
Anmerkungen für den Leser .....	viii
1.0. Allgemeine Metrologie .....	1
1.1 Metrologie.....	1
1.2 Größe .....	1
1.3 Nominalmerkmal .....	1
1.4 Größenwert .....	2
1.5 Nennwert .....	3
1.6 Referenzwert .....	3
1.7 Größensystem.....	4
1.8 Internationales Größensystem.....	4
1.9 Maßeinheit.....	5
1.10 Messung.....	6
1.11 Messgröße .....	7
1.12 Messverfahren.....	9
1.13 Referenzmessverfahren .....	10
1.14 Primärmessverfahren .....	10
1.15 Messergebnis .....	11
1.16 Messwert .....	12
1.17 Messabweichung.....	12
1.18 Anzeige .....	13
1.19 Messgerät.....	13
1.20 Messsystem .....	13
1.21 metrologische Vergleichbarkeit von Messergebnissen.....	14
1.22 metrologische Verträglichkeit von Messergebnissen.....	15
2.0. Metrologische Rückführbarkeit.....	16
2.1 Metrologische Rückführbarkeit.....	16
2.2 Kalibrierung .....	23
2.3 Messgerätedrift.....	24
2.4 Normal .....	25
2.5 Kalibriernormal .....	26
2.6 Austauschbarkeit eines Referenzmaterials.....	28
3.0. Messunsicherheit.....	30
3.1 Messunsicherheit .....	30
3.2 Messunsicherheitsbilanz .....	33
4.0. Validierung und Leistungsfähigkeit von Methoden.....	35
4.1 Verifizierung .....	35
4.2 Validierung .....	35
4.3 Messbereich .....	36

4.4 Nachweisgrenze .....	37
4.5 Selektivität .....	39
4.6 Messrichtigkeit.....	39
4.7 Messpräzision .....	40
4.8 Messgenauigkeit .....	42
Anhang .....	44
Literatur.....	50

# Table of Contents

Introduction and Scope.....	v
Notes for the Reader .....	x
1.0. General Metrology .....	1
1.1 Metrology.....	1
1.2 Quantity .....	1
1.3 Nominal property .....	1
1.4 Quantity value .....	2
1.5 Nominal quantity value .....	3
1.6 Reference quantity value.....	3
1.7 System of quantities .....	4
1.8 International System of Quantities .....	4
1.9 Measurement unit.....	5
1.10 Measurement .....	6
1.11 Measurand .....	7
1.12 Measurement procedure .....	9
1.13 Reference measurement procedure .....	10
1.14 Primary reference measurement procedure .....	10
1.15 Measurement result.....	11
1.16 Measured quantity value .....	12
1.17 Measurement error.....	12
1.18 Indication .....	13
1.19 Measuring instrument.....	13
1.20 Measuring system .....	13
1.21 Metrological comparability of measurement results.....	14
1.22 Metrological compatibility of measurement results .....	15
2.0. Metrological Traceability.....	16
2.1 Metrological traceability.....	16
2.2 Calibration .....	23
2.3 Instrumental drift.....	24
2.4 Measurement standard .....	25
2.5 Calibrator .....	26
2.6 Commutability of a reference material .....	28
3.0. Measurement uncertainty .....	30
3.1 Measurement uncertainty.....	30
3.2 Uncertainty budget .....	33
4.0. Validation and Method Performance .....	35
4.1 Verification.....	35
4.2 Validation.....	35
4.3 Measuring interval.....	36

4.4 Detection limit.....	37
4.5 Selectivity of a measuring system.....	39
4.6 Measurement trueness.....	39
4.7 Measurement precision.....	40
4.8 Measurement accuracy.....	42
Appendix.....	47
References .....	50



# Einführung und Anwendungsbereich

---

## Einführung

Die Welt der Metrologie – der Wissenschaft vom Messen und ihrer Anwendung – hat eine eigene Sprache, die erlernt werden muss. Das Internationale Wörterbuch der Metrologie (der VIM) wurde verfasst, um eine gemeinsame Sprache, in erster Linie für physikalische Messungen, zu definieren. Die dritte Auflage (Internationales Wörterbuch der Metrologie – Grundlegende und allgemeine Begriffe und zugeordnete Benennungen (in diesem Dokument VIM 3 genannt)) wurde durch die WG2 des Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) erstellt und als ISO Leitfaden 99 [1] sowie als JCGM 200:2008, welcher kostenfrei von der BIPM Webseite [2] erhältlich ist, publiziert (*Anm. d. Übersetzers: Letzteres Dokument nur in englischer Sprache*). Ein Corrigendum zum JCGM 200:2008 wurde im Mai 2010 publiziert [3]. Es gibt viele Unterschiede zwischen dem VIM 3 und früheren Ausgaben; eine wichtige Änderung ist im Titel aufgenommen mit der Ergänzung des Wortes „Begriffe“. Der VIM 3 ist ein konsistenter Satz von Begriffen, die jeweils durch eine eindeutige Benennung beschrieben sind, der ‚Kennzeichnung‘ des Begriffes. Der VIM 3 ist über **alle** wissenschaftliche Disziplinen hinweg anwendbar und daher für alle, die Messungen in der Chemie und Biologie machen, relevant. Konsistente Definitionen von Begriffen mit ihren zugehörigen Benennungen und Symbolen sind für das gegenseitige Verständnis zwischen Analytikern und Kunden rund um den Globus essentiell.

Wissenschaftler verschiedener Bereiche verwenden häufig verschiedene Wörter für denselben Begriff; das macht interdisziplinäre Konversation sehr schwierig und verwirrend. Es muss eine gemeinsame Sprache geben, die klar und unmissverständlich ist. Wenn man eine neue Sprache lernen möchte, muss man sich als erstes ein Vokabular aneignen, das mit der Zeit wächst. Jeder, der eine neue Sprache lernt, wird wissen, dass es in jeder Sprache viele Eigenheiten gibt, von Wörtern, die in unterschiedlichem Kontext verschiedene Bedeutungen haben, bis zu Wörtern, die gleich klingen, aber unterschiedlich geschrieben werden und offensichtlich eine unterschiedliche Bedeutung haben. Im Englischen wurde häufig das Wort ‚standard‘ als Beispiel für ein Wort mit vielen Bedeutungen zitiert. Eine detaillierte Kenntnis der Sprache ist notwendig, um Fehler durch solche Worte zu vermeiden, insbesondere für Personen, deren erste Sprache nicht Englisch ist. Mehrdeutige Terminologie wird auch zum Problem für Übersetzer und kann dadurch indirekt zu einer Handelsbarriere werden.

# Introduction and Scope

---

## Introduction

In the world of metrology – the science of measurement and its application – there is a language which has to be learned. The International Vocabulary of Metrology (VIM) was produced to provide a common language, primarily for physical measurements. The third edition (International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (called VIM 3 in this document)) was produced by WG2 of the Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) and published as ISO Guide 99 [1] and as JCGM 200:2008, which is available free of charge from the BIPM website [2]. A corrigendum to JCGM 200:2008 was published in May 2010 [3]. There are many differences between VIM 3 and earlier editions; one important change is captured in the title with the addition of the word ‘concepts’. The VIM 3 is a consistent set of concepts each described by a unique term, the ‘label’ of the concept. VIM 3 is applicable across **all** scientific disciplines thus making it relevant to those involved in performing measurements in chemistry and biology. Consistent definitions of concepts with their associated terms and symbols are essential if analysts and customers across the globe are to understand each other.

Scientists from different sectors often attach different words to the same concept; this makes interdisciplinary conversations very difficult and confusing. There needs to be a common language that is clear and unambiguous. The first thing one does when learning any new language is to acquire a vocabulary, which will grow with time. Anyone learning a new language will know that there are many peculiarities in any language, from words that can have different meanings depending on the context, to words that sound the same but are spelled differently and obviously have a different meaning. In English the word ‘standard’ has often been cited as an example of a word with many meanings. A detailed knowledge of the language is required so as to avoid such words causing mistakes, especially for people who do not have English as a first language. Ambiguous terminology also becomes a problem for translators and can be an indirect barrier to trade.

Weshalb brauchen wir einen Leitfaden zum VIM 3 für analytisch arbeitende Wissenschaftler? Erstens ist der VIM eine normative Referenz in einer Anzahl Internationaler Normen und Richtlinien, z.B. in den Normen für die Laborakkreditierung wie ISO/IEC 17025 [4] und ISO/IEC 17043 [5] und internationalen Leitfäden wie den ISO Leitfäden 34 [6] und 35 [7]. Definitionen aus der zweiten Auflage des VIM [8] werden in ISO 15189 [9] verwendet. Zweitens haben diejenigen, die in Aus- und Weiterbildung involviert sind, festgestellt, dass es sowohl über Begriffe als auch bezüglich der Terminologie Verwirrung gibt. Außerdem sind strikte Definitionen häufig in einer Sprache geschrieben, die schwer verständlich ist. Das trifft für Laborwissenschaftler auch dann zu, wenn die Definitionen vom Englischen oder Französischen in die lokale Sprache übersetzt wurden. Drittens gibt es im VIM 3 einige substantielle Änderungen in der Terminologie als Versuch der Anpassung an chemische und biologische Messungen. Viertens ist es notwendig, Kontext und zusätzliche Beispiele zur Verfügung zu stellen, um den VIM 3 für Analytiker zugänglich zu machen, die auf diesen Gebieten arbeiten.

Alle Sprachen verwenden einige Wörter auf unterschiedliche Weise, was zu Verwirrung in der Konversation zwischen unterschiedlichen Nationalitäten führt. Wie bereits erwähnt ist das Wort ‚standard‘ im Englischen ein Beispiel dafür, aber ein subtilerer Fall ist der Gebrauch des Wortes ‚Größe‘. In einer Unterhaltung können wir z.B. sagen: „Die Größe eines Balkens beträgt 5 m“. Das mag im täglichen Leben akzeptabel sein. Im VIM 3 jedoch ist die Verwendung dieses Wortes spezifischer. Was wir sagen und schreiben sollten, ist: „Die Länge des Balkens ist 5 m“. In der Metrologie ist die ‚Größe‘ keine Synonym für Länge und wurde so auch niemals in einer der früheren Ausgaben des VIM definiert. Größe ist ein allgemeiner Begriff für Dinge, die wir messen, z.B. Länge, Masse, Zeit und Konzentration. Validierung und Verifizierung ist ein weiteres Paar von Wörtern, die eine veränderte Definition im VIM 3 zum allgemeinen Sprachgebrauch in analytischen Laboratorien haben, obwohl die Tätigkeiten, diese Aktivitäten auszuführen, exakt dieselben sein werden.

Dieser EURACHEM Leitfaden gibt Erklärungen für ausgewählte Begriffe und liefert Beispiele zu den Anmerkungen, die im VIM 3 die Definitionen begleiten, und darüber hinaus. Die Wörter, die im VIM 3 definiert sind, sind hervorgehoben und die VIM 3 Referenznummer für den Begriff ist angegeben. Im VIM 3 sind die Beziehungen zwischen den Begriffen in 12 Diagrammen veranschaulicht, die als Hilfe dazu benutzt wurden, die Begriffe in Familien in diesem Leitfaden einzugruppieren. Wie die Benennungen und Definitionen zu diesen Begriffen miteinander verknüpft sind, entweder innerhalb einer Familie oder zwischen Familien, ist in dem vorliegenden Leitfaden illustriert.

So why do we need a guide to VIM 3 for analytical scientists? First, VIM is a normative reference in a number of International Standards and Guides, e.g. the standards underpinning laboratory accreditation such as ISO/IEC 17025 [4] and ISO/IEC 17043 [5], and international guides including ISO Guides 34 [6] and 35 [7]. Definitions from the second edition of VIM [8] are given in ISO 15189 [9]. Second, those involved with education and training have realised that often there is confusion about both concepts and terminology. In addition the strict definitions are often written in a language that is difficult to understand. This is true for bench scientists even when the definitions are translated from English or French to the local language. Third, in VIM 3 there are some substantial changes to terminology in an attempt to accommodate chemical and biological measurements. Fourth, to make VIM 3 more accessible to analysts working in these sectors there is a need to provide context and additional examples which relate the concepts to chemical and biochemical measurements.

All languages use some words in several different ways which adds confusion when conversations are between different nationalities. As mentioned previously, the word ‘standard’ is one example in English but a more subtle case is the use of the word ‘quantity’. In conversation we may say, e.g. ‘the quantity of sample is 5 g’. This may be acceptable in daily life. However, the VIM 3 usage of the term is more specific. What we should say and write is, ‘the mass of sample is 5 g’. In metrology quantity is not a synonym of amount and as such has never been so defined in the earlier editions of VIM. Quantity is a generic concept for things we measure, e.g. length, mass, time and concentration. Validation and verification is another pair of words that have a changed definition in VIM 3 from what is generally used in analytical laboratories, although the actions in the laboratory to carry out these activities will be exactly the same.

This Eurachem Guide gives an explanation of selected concepts and provides examples over and above those in the Notes accompanying the definitions in VIM 3. The words that are defined in VIM 3 are highlighted and a VIM 3 reference number is provided for the concept. In VIM 3 the relations between concepts is displayed in 12 diagrams which have been used to help group concepts into families in this Guide. How the terms and definitions relating to these concepts are linked to each other, either within a family or between families, is illustrated in this Guide.

Die Begriffe, die in diesem Leitfaden erscheinen, sind in Tabelle A1 im Anhang aufgelistet und der Text ist gegliedert in die folgenden Kapitel: Allgemeine Metrologie, Metrologische Rückführbarkeit, Messunsicherheit und Validierung und Leistungsfähigkeit von Methoden.

The concepts which appear in this Guide are listed in Table A1 in the Appendix and in the text are organised into the following chapters; General Metrology, Metrological Traceability, Measurement Uncertainty, and Validation and Method Performance.

## **Anwendungsbereich**

Der Anwendungsbereich dieses EURACHEM Leitfadens betrifft eine Auswahl von Begriffen aus dem VIM 3, speziell derjenigen, denen man in analytischen Laboratorien vermutlich begegnen wird. Chemische, biologische und klinische Messungen sollen abgedeckt werden. Der Leitfaden richtet sich an Laborpersonal, an Akkreditierungsstellen, an diejenigen, die Analysen in Auftrag geben und an diejenigen, die Messergebnisse nutzen. Auch Lehrende in Aus- und Weiterbildung könnten diesen Leitfaden nützlich finden, wenn sie metrologische Aspekte vermitteln wollen.

## **Scope**

The scope of this Eurachem Guide is to cover a selection of the concepts in VIM 3, focusing on those most likely to be encountered in analytical laboratories. It aims to cover chemical, biological and clinical measurements. This Guide is intended for laboratory staff, accreditation bodies, for those commissioning measurements and for those using measurement results. Lecturers and trainers may also find this Guide useful when teaching aspects of metrology.

# Anmerkungen für den Leser

---

Alle im VIM 3 definierten Begriffe erscheinen **fett** gedruckt. Die Begriffe, die in diesem Leitfaden diskutiert werden, sind in Tabelle A1 im Anhang aufgelistet. Wenn die gesamte VIM 3 Definition in diesen Leitfaden aufgenommen wurde, ist die VIM 3 Referenznummer in der Textbox angegeben, in der der Begriff definiert ist und ist nicht jedes Mal genannt, wenn der Begriff im Text benutzt wird. Wenn andere Benennungen aus dem VIM 3 im Text ohne Definition benutzt werden, ist die VIM 3 Referenznummer dort angegeben, wo die Benennung zum ersten Mal in einem Abschnitt auftritt. Der VIM 3 erlaubt mehrere Benennungen für denselben Begriff. Wenn mehr als eine Benennung im VIM 3 genannt werden, ist die erste Benennung die präferierte und wird, soweit möglich, durchgehend in diesem Leitfaden verwendet.

Dieser Leitfaden berücksichtigt die Berichtigungen aus dem Korrigendum zu JCGM 200:2008 [3].

Einfache Anführungszeichen (, ') werden sowohl für die Hervorhebung als auch für Zitate verwendet. Letztere enthalten immer eine Quellenangabe. Das Dezimalzeichen wird in der deutschen Übersetzung das Komma verwendet.

Die allgemeine Benennung ‚Gehalt‘ wird für sich benutzt, d.h. nicht weiter spezifiziert, wenn Allgemeingültigkeit verlangt wird. Sie repräsentiert eine Familie von Benennungen wie Massenanteil, Massenkonzentration, Stoffmengenkonzentration etc.

Es wird anerkannt, dass das Meter die SI Basiseinheit für die Länge ist, und das Volumen in m<sup>3</sup> und Vielfachen bzw. Teilen davon ausgedrückt werden sollte, d.h. 1 Liter = 1 dm<sup>3</sup>. Da Liter eine anerkannte Einheit ist, wird sie in diesem Leitfaden benutzt und durch L repräsentiert [10].

Die folgenden Abkürzungen und Symbole werden in diesem Leitfaden benutzt:

## Abkürzungen

BIPM	Bureau International des Poids et Mesures (Internationales Büro für Maß und Gewicht)
CCQM	Comité Consultatif pour la Quantité de Matière: Métrologie en Chimie (Consultative Committee for Amount of Substance – Metrology in Chemistry)
CGPM	Conférence Générale des Poids et Mesures (The General Conference on Weights and Measures)
CITAC	Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry
CRM	certified reference material (zertifiziertes Referenzmaterial)
ERM <sup>®</sup>	European Reference Material (Europäisches Referenzmaterial)
GC-FID	Gaschromatographie-Flammenionisationsdetektor
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
IEC	International Electrotechnical Commission (Internationale Elektrotechnische Kommission)
IFCC	International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCGM	Joint Committee for Guides in Metrology
JCTLM	Joint Committee for Traceability in Laboratory Medicine
LC-MS	Flüssigkeitschromatographie-Massenspektrometrie
LOD	Nachweisgrenze
LOQ	Bestimmungsgrenze
NIST	National Institute of Standards and Technology (USA)
NMI	National Metrology (or Measurement) Institute (Nationales Metrologieinstitut)
<i>pp'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -dichlorodiphenyldichloroethylene ( <i>p,p'</i> -Dichlordiphenyldichlorethen)
PT	proficiency testing (Eignungsprüfung)
RM	Referenzmaterial
SI	Système International d'Unités (Internationales Einheitensystem)
SOP	standard operating procedure (Standardarbeitsanweisung)
SRM <sup>®</sup>	Standard Reference Material (verwendet von NIST)

VIM	Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM) (Internationales Wörterbuch der Metrologie — Grundlegende und allgemeine Begriffe und zugeordnete Benennungen)
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water
WHO	World Health Organization (Weltgesundheitsorganisation)
XRF	X-ray fluorescence (Röntgenfluoreszenz)

### **Symbole**

$\alpha$	Wahrscheinlichkeit für einen Typ I Fehler (falsch positiv)
$\beta$	Wahrscheinlichkeit für einen Typ II Fehler (falsch negativ)
$\rho$	Massenkonzentration
$k$	Erweiterungsfaktor zur Berechnung erweiterter Messunsicherheiten
$s$	Standardabweichung
$u$	Standardmessunsicherheit
$U$	erweiterte Messunsicherheit

# Notes for the Reader

---

All concepts defined in VIM 3 appear in **bold** in the text. The terms discussed in this Guide are listed in Table A1 in the Appendix. If the full VIM 3 definition is included in this Guide, the VIM 3 reference number is given in the text box where the concept is defined and is not given each time the term is used in the text. When other VIM 3 terms are used in the text without a definition, the VIM 3 reference number is given the first time the term occurs in a section. VIM 3 permits multiple terms for the same concept. If more than one term is given in VIM 3, the first term is the preferred one, and it is used throughout this Guide as far as possible.

This Guide takes account of the amendments given in the corrigendum to JCGM 200:2008 [3].

Single quotation marks (‘ ’) are used both for emphasis and for quotations. The latter are always referenced. The decimal sign is the point on the line. For the word standard, an upper case S is used when it refers to a norm, e.g. the International Standard ISO/IEC 17025. When the word vocabulary refers to VIM 3 or previous editions, an upper case V is used.

The generic term ‘concentration’ is used on its own, i.e. unqualified, when a generality is required. It represents the family of terms which includes, mass fraction, mass concentration, amount of substance concentration etc.

It is accepted that the metre is the SI base unit of length, and that volume should be expressed in m<sup>3</sup> and multiples or submultiples of this, i.e. 1 litre = 1 dm<sup>3</sup>. Since litre is an accepted unit it is used in this Guide and is represented by L [10].

The following abbreviations and symbols are used in this Guide.

## Abbreviations

BIPM	Bureau International des Poids et Mesures (International Bureau of Weights and Measures)
CCQM	Comité Consultatif pour la Quantité de Matière: Métrologie en Chimie (Consultative Committee for Amount of Substance – Metrology in Chemistry)
CGPM	Conférence Générale des Poids et Mesures (The General Conference on Weights and Measures)
CITAC	Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry
CRM	certified reference material
ERM <sup>®</sup>	European Reference Material
GC-FID	gas chromatography-flame ionisation detector
GC-MS	gas chromatography-mass spectrometry
IEC	International Electrotechnical Commission
IFCC	International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCGM	Joint Committee for Guides in Metrology
JCTLM	Joint Committee for Traceability in Laboratory Medicine
LC-MS	liquid chromatography-mass spectrometry
LOD	detection limit (limit of detection)
LOQ	limit of quantitation/quantification
NIST	National Institute of Standards and Technology (USA)
NMI	National Metrology (or Measurement) Institute
<i>pp'</i> -DDE	<i>p,p'</i> -dichlorodiphenyldichloroethylene
PT	proficiency testing
RM	reference material
SI	Système International d'Unités (International System of Units)
SOP	standard operating procedure
SRM <sup>®</sup>	Standard Reference Material (as used by NIST)

VIM	Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM) (International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms)
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water
WHO	World Health Organization
XRF	X-ray fluorescence

### **Symbols**

$\alpha$	probability for a Type I error (false positive)
$\beta$	probability for a Type II error (false negative)
$\rho$	mass concentration
$k$	coverage factor used to calculate expanded measurement uncertainty
$s$	standard deviation
$u$	standard measurement uncertainty
$U$	expanded measurement uncertainty

# 1.0. Allgemeine Metrologie

---

## 1.1 Metrologie

Wissenschaft vom **Messen** und ihre Anwendung (VIM 2.2)

Die **Metrologie** beinhaltet alle theoretischen und praktischen Aspekte von **Messungen** in allen Bereichen inklusive Routinemessungen. Sie bezieht sich auf analytische Wissenschaft, auf biologische und klinische Messungen, wie auch immer die relative Größe der **Messunsicherheit** sein mag.

## 1.2 Größe

Eigenschaft eines Phänomens, eines Körpers oder einer Substanz, wobei die Eigenschaft einen Wert hat, der durch eine Zahl und eine Referenz ausgedrückt werden kann (VIM 1.1)

Die **Größe** ist ein entscheidender Begriff in der **Metrologie**, der über alle Disziplinen, die sich mit **Messungen** befassen, hinweg Anwendung findet und daher die erste Benennung ist, die im VIM 3 [1] definiert ist. Die Definition beschreibt eine **Größe** als jede Eigenschaft, die einen Wert hat, der durch eine **Messung** bestimmt werden kann. Einige der Benennungen, die mit der **Größe** in Beziehung stehen, sind in Abb. 1 aufgeführt.

Es gibt viele Arten von **Größe** wie Masse, Volumen, Geschwindigkeit, elektrische Stromstärke und Fluss. Im täglichen Leben sind wir an speziellen Beispielen solcher **Größen** (bisher ‚spezielle Größen‘ genannt) [8] interessiert, z.B. das Volumen an Benzin, das in ein Fahrzeug getankt wurde, die Geschwindigkeit meines Fahrzeug, als die Polizei mich(!) anhält, die Anzahlkonzentration roter Blutkörperchen in der Blutprobe, die gestern bei Herrn Schmidt genommen wurde.

Die Beschreibung der (bestimmten) **Größe**, die wir messen wollen (auch **Messgröße** genannt) ist der erste Teil jeder **Messung**.

## 1.3 Nominalmerkmal

Eigenschaft eines Phänomens, eines Körpers oder einer Substanz, die nicht quantifizierbar ist (VIM 1.30)

Die derzeitige Definition von **Größe** schließt klar Eigenschaften aus, die, obwohl sie wertvolle Informati-

# 1.0. General Metrology

---

## 1.1 Metrology

science of **measurement** and its application (VIM 2.2)

**Metrology** includes all theoretical and practical aspects of **measurement** in all sectors including routine measurement. It applies in analytical science, biological and clinical measurement whatever the relative magnitude of the **measurement uncertainty**.

## 1.2 Quantity

property of a phenomenon, body, or substance, where the property has a magnitude that can be expressed as a number and a reference (VIM 1.1)

**Quantity** is a crucial concept in **metrology**, which applies across all disciplines involved with **measurement**, and is therefore the first term defined in VIM 3 [1]. The definition identifies a **quantity** as any property which has size (magnitude) that can be evaluated through **measurement**. Some of the terms related to **quantity** are shown in Figure 1.

There are many kinds of **quantity** including mass, volume, velocity (speed), electric current and flow. In everyday life, we are interested in specific examples of such **quantities** (formerly referred to as ‘particular quantities’) [8], e.g. the volume of gasoline dispensed into a vehicle, the speed at which my car was travelling when the police stopped me(!), the number concentration of red cells in the blood sample taken yesterday from Mr. Smith.

The description of the (particular) **quantity** we intend to measure (also called **measurand**) is the first part of any **measurement**.

## 1.3 Nominal property

property of a phenomenon, body, or substance, where the property has no magnitude (VIM 1.30)

The current definition of **quantity** clearly excludes properties that, although carrying valuable information, can only be described in words, such as



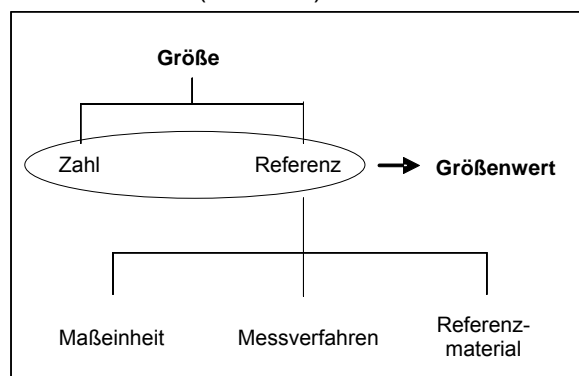
onen beinhalten, nur in Worten beschrieben werden können, wie eine Tüpfelprobe in der Chemie (z.B. ein Heim-Schwangerschaftstest) oder molekulare Sequenzen (z.B. Aminosäuren in einem Polypeptid, Nucleotide in einem DNA Fragment). Solche wichtigen Eigenschaften, die keine Größe haben, werden dennoch im Wörterbuch anerkannt und mit der Benennung **Nominalmerkmal** beschrieben. In der analytischen Chemie wird die Bezeichnung *qualitative Analyse* häufig zur Beschreibung der Prüfung von **Nominalmerkmalen** verwendet.

Es ist möglich, eine **Größe** zu messen (siehe Definition von **Messung**), aber die Information über ein **Nominalmerkmal** ist keine **Messung**. Die Bezeichnung *Prüfung* ist angemessen. In ISO 15189 wird jedoch die Bezeichnung ‚Untersuchung‘ sowohl für die Bestimmung von Nominalmerkmalen als auch für ‚Messverfahren‘ verwendet [9].

## 1.4 Größenwert

Zahlenwert und Referenz, die zusammen eine **Größe** quantitativ angeben (VIM 1.19)

Die Wert einer **Größe** wird als Zahl mit einer **Maßeinheit** ausgedrückt und – falls angemessen – mit einem Verweis auf ein **Messverfahren** oder ein **Referenzmaterial** (VIM 5.13)



**Abbildung 1** Einige Benennungen im Zusammenhang mit der Größe. Beispiel: Die Größe ist die Massendichte. Der Größenwert könnte  $1,213 \text{ kg L}^{-1}$  sein, wobei 1,213 die Zahl ist und  $\text{kg L}^{-1}$  die Referenz, die in diesem Falle eine Maßeinheit ist.

Betrachten wir ein Beispiel aus dem Gebiet chemischer **Messungen**. Die Massenkonzentration von Blei in einer Farbenprobe wurde zu  $10 \text{ mg L}^{-1}$  angegeben. In diesem Fall ist die ‚Massenkonzentration von Blei in einer Farbe‘ die spezifische **Größe** (die **Messgröße**). Der **Größenwert** ist  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , wobei 10 die Zahl ist und  $\text{mg L}^{-1}$  (die **Maßeinheit**) ist die Referenz. Wenn eine empirische Methode verwendet wird, z.B. die Abschätzung des Faseranteils in Frühstückszerealien, dann wäre die Referenz sowohl die **Maßeinheit** als auch das benutzte **Messverfahren**.

In der klinischen Chemie wird der Größenwert der Aktivität einer Charge eines Antikoagulansfaktors Faktor VIII, extrahiert aus Humanblut, bezogen auf

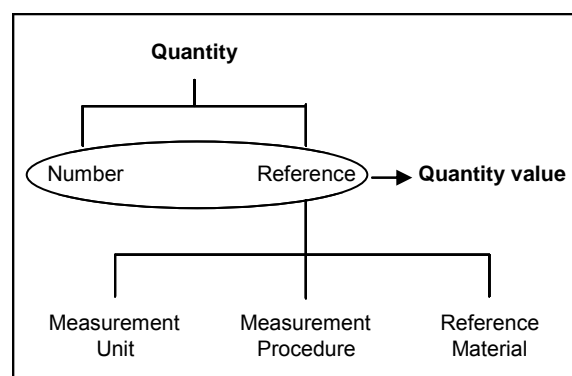
colour of a spot test in chemistry (e.g. a home pregnancy test), or molecular sequences (e.g. of amino acids in a polypeptide, of nucleotides in a DNA fragment). Such important properties, that have no size, are however acknowledged in the Vocabulary and described with the term **nominal property**. In analytical chemistry the term, *qualitative analysis* is often used to describe the examination of **nominal properties**.

It is possible to measure a **quantity** (see the definition of **measurement**), whereas obtaining information about a **nominal property** is not a **measurement**. The term *examination* is appropriate. However, in ISO 15189 the term ‘examination’ is used both for the determination of **nominal properties** and for **measurement procedures** [9].

## 1.4 Quantity value

number and reference together expressing magnitude of a **quantity** (VIM 1.19)

The size (magnitude) of a **quantity** is expressed as a number accompanied by a **measurement unit** and – if appropriate – by additional reference to a **measurement procedure** or a **reference material** (VIM 5.13).



**Figure 1** Some terms related to Quantity. Example: the quantity is mass density. The quantity value could be  $1.213 \text{ kg L}^{-1}$  where 1.213 is the number and  $\text{kg L}^{-1}$  is the reference which, in this case, is a measurement unit.

Consider an example from the field of chemical **measurement**. The mass concentration of lead in a paint sample was reported to be  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . In this case the ‘mass concentration of lead in paint’ is the specific **quantity** (the **measurand**). The **quantity value** is  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , where 10 is the number and  $\text{mg L}^{-1}$  (the **measurement unit**) is the reference. If an empirical method is used, e.g. the estimation of the fibre content of a breakfast cereal, then the reference would be both the **measurement unit** and the **measurement procedure** used.

In clinical chemistry the **quantity value** of the activity of a batch of an anticoagulant factor, Factor VIII, extracted from human blood, is referred to the value of the corresponding **reference material**, periodical-

den Wert eines zugehörigen **Referenzmaterials**, das periodisch von WHO hergestellt und freigegeben wird und als WHO International Standard bekannt ist.

## 1.5 Nennwert

gerundeter angenäherter **Wert** einer charakteristischen **Größe** eines **Messgeräts** oder **Messsystems**, der auf dessen sachgemäßen Gebrauch hinweist (VIM 4.6)

Im VIM 3 wird das englische Wort 'nominal' in **nominal quantity value (Nennwert)** und **nominal property (Nominalmerkmal)** unterschiedlich verwendet (siehe Abschnitt 1.3).

Ein Messkolben kann als 100 mL-Kolben gekennzeichnet sein, das ist der **Nennwert**. Der tatsächliche Wert dieses speziellen Kolbens ist möglicherweise nicht exakt 100,00 ml, aber wird in einen Bereich fallen, der durch die Genauigkeitsklasse definiert ist. Wenn zum Beispiel ein 100 mL Messkolben der Klasse A eine Toleranz von 0,10 mL hat, wird das tatsächliche Volumen im Bereich 99,90 mL bis 100,10 mL liegen.

## 1.6 Referenzwert

**Größenwert**, der als Grundlage für den Vergleich mit Werten von **Größen** der gleichen **Art** verwendet wird. (VIM 5.18)

Viele verschiedene Typen von Materialien und Einrichtungen können einen **Referenzwert** und eine zugeordnete **Messunsicherheit** haben. Nachfolgend einige Beispiele.

- Der **Größenwert** der auf dem Zertifikat eines **zertifizierten Referenzmaterials (ZRM)** (VIM 5.14) angegeben ist, ist ein **Referenzwert** für die bestimmte Eigenschaft, zu der er gehört. Ein solcher Wert kann zur **Kalibrierung** eines **Messgeräts** verwendet werden, das dann wiederum zur Bestimmung der Werte einer **Größe** derselben **Art** (VIM 1.2) verwendet werden kann (siehe Abschnitt 1.9.1)
- Wenn ein Glas-Quecksilberthermometer in einem Kalibrierlabor gegen ein Standardthermometer mit einem **Referenzmessverfahren** kalibriert wird, sind die Werte des Standardthermometers **Referenzwerte**.
- Analytiker verwenden den einem **ZRM** zugewiesenen Wert als **Referenzwert** für die Bewertung der **Richtigkeit** eines **Messverfahrens**.
- Die Werte eines Satzes von Lösungen bekannter Konzentration, die zur Aufstellung eines **Kalibrierdiagramms** (VIM 4.30) gemessen werden, sind **Referenzwerte**.

ly prepared and approved by WHO and known as a WHO International Standard.

## 1.5 Nominal quantity value

rounded or approximate **value** of a characterizing **quantity** of a **measuring instrument** or **measuring system** that provides guidance for its appropriate use (VIM 4.6)

In VIM 3 the word 'nominal' is used in a different sense in **nominal quantity value** and **nominal property** (see section 1.3).

A volumetric flask may be marked 100 mL, this is its **nominal quantity value** (in general use this is called the nominal value). The actual value of the volume of this particular flask may not be exactly 100.00 mL, but will fall in a range according to the glassware class. For example, if a class A 100 mL volumetric flask has a tolerance of 0.10 mL the actual volume will lie in the range 99.90 mL to 100.10 mL.

## 1.6 Reference quantity value

**quantity value** used as a basis for comparison with values of **quantities** of the same **kind** (VIM 5.18)

Many different types of materials and devices may have a **reference quantity value** and an associated **measurement uncertainty**. Some examples of these are as follows.

- The **quantity value** given on the certificate of a **certified reference material (CRM)** (VIM 5.14) with its associated **measurement uncertainty** is a **reference quantity value** for the particular property to which it relates. Such a value may be used in the **calibration** of a **measuring instrument** which may then be used for determining the value of **quantities** of the same **kind** (VIM 1.2) (see section 1.9.1).
- When a mercury-in-glass thermometer is calibrated against a standard thermometer in a calibration laboratory using a **reference measurement procedure**, the values provided by the standard thermometer are **reference quantity values**.
- Analysts use the value assigned to a **CRM** as a **reference quantity value** for the assessment of the **trueness** of a **measurement procedure**.
- The values of a set of solutions of known concentration, analysed to build a **calibration diagram** (VIM 4.30), are **reference quantity values**.

- Um die Kompetenz des Personals oder eines Laboratoriums bewerten zu können, kann das Personal gefordert sein eine Probe zu analysieren, die einen zugewiesenen Wert hat. Der Wert, der der Probe zugewiesen wurde, kann entweder ein Größenwert sein, der in früheren Analysen von erfahrenerem Personal oder Laboratorium ermittelt wurde, der aus einem Eignungstest-Ringversuch oder von einem Zertifikat stammt, wenn die Probe ein zertifiziertes Referenzmaterial ist. In diesem Zusammenhang wird der Wert, der einem dieser Materialien zugewiesen wurde, als Referenzwert betrachtet.
- In order to assess the competence of staff and laboratories, the staff may be required to analyse samples which have assigned values. The value assigned to a sample may be a quantity value obtained either from previous analyses by more experienced staff/laboratories or from PT rounds, or from a certificate if the sample is a certified reference material. In this context, the value assigned to any of these materials is deemed to be a reference quantity value.

## 1.7 Größensystem

Menge von **Größen** zusammen mit einer Menge von widerspruchsfreien Gleichungen, die diese Größen zueinander in Beziehung setzen (VIM 1.3)

In der Praxis ist es nützlich, einen Satz von **Größen** zu definieren, von dem alle anderen **Größen** abgeleitet werden können. Ein solcher Satz ist ein **Größensystem**.

In jedem **Größensystem** wird angenommen, dass die **Basisgrößen** (VIM 1.4), die den Satz begründen, per Definition unabhängig voneinander sind – sie können nicht als Produkt anderer **Basisgrößen** beschrieben werden. Die Wahl dieser **Größen** beruht auf Konvention. Eine andere Wahl wäre gleichermaßen gültig, vorausgesetzt dass sie der Definition genügen würde.

Man einigte sich jedoch auf ein spezielles **Größensystem** und hat es eingeführt. Die Meterkonvention etablierte eine permanente Organisationsstruktur für Mitgliedsstaaten, um übereinstimmend in allen Angelegenheiten der **Maßeinheiten** handeln zu können. Das führte zur Gründung des Internationalen Büros für Maß und Gewicht (BIPM). Die sieben Basisgrößen, die die Generalkonferenz für Maß und Gewicht (CGPM) genehmigte und definierte, sind in Tabelle 1 dargestellt. Dies wird das **Internationale Größensystem** [11] genannt.

## 1.8 Internationales Größensystem

**Größensystem** auf der Grundlage der sieben **Basisgrößen** Länge, Masse, Zeit, elektrische Stromstärke, thermodynamische Temperatur, Stoffmenge und Lichtstärke. (VIM 1.6)

Die Definition der Einheiten, die mit den **Basisgrößen** (VIM 1.4) korrespondieren, ist extrem wichtig, da sie das Fundament des gesamten **Einheitensystems** (VIM 1.13) bilden. Das **Internationale Einheitensystem** (VIM 1.16), das **SI**, ist in der Europäischen Union das einzige, gesetzlich anerkannte

## 1.7 System of quantities

set of **quantities** together with a set of non-contradictory equations relating those quantities (VIM 1.3)

In practice, it is useful to identify a set of **quantities** from which all other **quantities** can be derived. Such a set is a **system of quantities**.

In any **system of quantities** the **base quantities** (VIM 1.4) that constitute the set are, by definition, considered to be mutually independent – they cannot be described as a product of other **base quantities**. The choice of these **quantities** is by convention. Other choices are equally valid, provided that they satisfy the definition.

However, a specific **system of quantities** has been agreed and adopted. The Metre Convention established a permanent organisational structure for member governments to act in common accord on all matters relating to **units of measurement**. It led to the creation of the International Bureau of Weights and Measures (BIPM). The seven **base quantities**, which are agreed and defined by The General Conference on Weights and Measures (CGPM), are shown in Table 1. This is called the **International System of Quantities** [11].

## 1.8 International System of Quantities

**system of quantities** based on the seven **base quantities**: length, mass, time, electric current, thermodynamic temperature, amount of substance, and luminous intensity (VIM 1.6)

The definition of the units corresponding to the **base quantities** (VIM 1.4) is extremely important since they provide the foundation for the entire **system of units** (VIM 1.13). The **International System of Units** (VIM 1.16), the **SI**, is adopted as the only legal **system of units** within the European Union [11, 12]. The **base quantities** and their corresponding **base**

**Einheitensystem**, [11, 12]. Die Basisgrößen und die korrespondierenden **Basiseinheiten** (VIM 1.10) sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Definitionen der **Basiseinheiten** finden sich in Lit. 11 und 12.

Viele andere **Größen** innerhalb des **SI** werden als Beziehung zwischen diesen dargestellt und **abgeleitete Größen** (VIM 1.5) genannt. Die Definitionen der **abgeleiteten Einheiten** (VIM 1.11) hinsichtlich der **Basiseinheiten** ergeben sich aus den Definitionen der **abgeleiteten Größen** hinsichtlich der **Basisgrößen**. Zum Beispiel ist die **abgeleitete Größe** Massendichte:

$$\text{Massendichte} = \frac{\text{Masse}}{(\text{Länge})^3}$$

Die **Maßeinheit (abgeleitete Einheit)** erhält man durch Anwendung derselben Formel auf die Einheiten, d.h.  $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ , was üblicherweise  $\text{kg/m}^3$  oder  $\text{kg m}^{-3}$  geschrieben wird.

**Tabelle 1** Basisgrößen und Basiseinheiten.

Basisgröße	Basiseinheit (Symbol)
Länge	Meter (m)
Masse	Kilogramm (kg)
Zeit	Sekunde (s)
Elektrische Stromstärke	Ampere (A)
Thermodynamische Temperatur	Kelvin (K)
Stoffmenge	Mol (mol)
Lichtstärke	Candela (cd)

Ein häufiger Fehler ist, **Größen** und ihre **Maßeinheiten** zu verwechseln. Man sollte bedenken, dass, während eine **Größe** eine messbare Eigenschaft eines Phänomens, eines Körpers oder einer Substanz (z.B. Masse) ist, die **Maßeinheit** (z.B. das Kilogramm) per Konvention als Referenz gewählt wurde, auf die sich **Messungen** dieser Eigenschaft beziehen.

## 1.9 Maßeinheit

reelle skalare **Größe**, durch Vereinbarung definiert und angenommen, mit der jede andere Größe gleicher **Art** verglichen werden kann, um das Verhältnis der beiden Größen als Zahl auszudrücken (VIM 1.9)

Wir sind alle mit dem Begriff einer **Maßeinheit** vertraut; für die Preisauszeichnung vieler Produkte werden die Kosten pro festgesetzter Einheit angegeben, z.B. für Lebensmittel Kosten pro kg, für Benzin auf das Volumen bezogen und der Preis pro Liter (L) angeführt [10]. Wenn wir sagen, dass die Masse eines Apfels 0,15 kg beträgt, dann bedeutet das, dass die Masse des Apfels das 0,15fache der Mas-

**units** (VIM 1.10) are shown in Table 1. The definitions of the **base units** can be found in references 11 and 12.

Many other **quantities** within the **SI** are expressed as relations between those shown and are called **derived quantities** (VIM 1.5). The definitions of the **derived units** (VIM 1.11) in terms of the **base units** follow from the equations defining the **derived quantities** in terms of the **base quantities**. For example, the **derived quantity** mass density is:

$$\text{mass density} = \frac{\text{mass}}{(\text{length})^3}$$

The **measurement unit (derived unit)** is obtained by applying the same formula to the units, i.e.  $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$  which is usually written as  $\text{kg/m}^3$  or  $\text{kg m}^{-3}$ .

**Table 1** Base quantities and base units.

Base quantity	Base unit (symbol)
Length	metre (m)
Mass	kilogram (kg)
Time	second (s)
electric current	ampere (A)
thermodynamic temperature	kelvin (K)
amount of substance	mole (mol)
luminous intensity	candela (cd)

A common mistake is to confuse **quantities** and their **measurement units**. It should be kept in mind that whereas a **quantity** is a measurable property of a phenomenon, body or substance (e.g. mass), a **measurement unit** (e.g. the kilogram) is chosen by convention as the reference to which **measurements** of that property refer.

## 1.9 Measurement unit

real scalar **quantity**, defined and adopted by convention, with which any other quantity of the same **kind** can be compared to express the ratio of the two quantities as a number (VIM 1.9)

We are all familiar with the concept of a **measurement unit**; the method of pricing many products is by showing the cost per agreed unit, e.g. food as cost per kg, gasoline by volume and price quoted per litre (L) [10]. If we say the mass of an apple is 0.15 kg, this means that the mass of the apple is 0.15 x mass of the international prototype kilogram. 'The mass of the international prototype kilogram' is the **measurement unit**. To obtain the number 0.15

se des Internationalen Kilogrammprototyps ist. ‚Die Masse des Internationalen Kilogrammprototyps‘ ist die **Maßeinheit**. Um die Zahl 0,15 zu erhalten, muss man den für den Apfel angezeigten Wert mit dem für eine Referenzmasse angezeigten Wert vergleichen, d.h. mit der Masse, die für die Kalibrierung der Waage verwendet wurde. Die Referenzmasse wiederum wird mit dem Kilogramm verglichen. Das Ergebnis jedes dieser Vergleiche wird ausgedrückt als Verhältnis der erhaltenen **Anzeigen** zu dem Wert einer **Größe** derselben Art (VIM 1.2).

### 1.9.1 Größen derselben Art

Die Klassifikation von **Größen** derselben **Art** ist etwas willkürlich, aber das Konzept, dass nur ähnliche Dinge verglichen werden können, ist gut verständlich. **Größen** derselben **Art** haben dieselbe Einheit, aber zwei **Größenwerte**, die dieselbe Einheit haben, müssen nicht von derselben **Art** sein. Die Einheit der Massendichte und der Massenkonzentration ist  $\text{kg m}^{-3}$ , aber dies sind nicht **Größen** derselben **Art**. Die Maßeinheit sowohl der Frequenz als auch der Aktivität von Radionukliden ist  $\text{s}^{-1}$ , aber sie sind nicht **Größen** derselben **Art**. In diesem Beispiel wurden der Einheit in beiden Fällen spezielle Namen gegeben, nämlich Hertz (Hz) bzw. Becquerel (Bq).

Das Beispiel mit der Masse des Apfels war einfach, weil **Größen** derselben **Art** verglichen wurden. Manchmal ist es nicht möglich, einen **Größenwert** durch Vergleich mit einer **Größe** derselben **Art** zu erhalten, z.B. wegen eines unvollständigen Verständnisses der **Messgröße** oder der Komplexität der Faktoren, die den Messprozess und sein Ergebnis beeinflussen. Ein Beispiel für eine solche **Messgröße** ist der Fasergehalt von Lebensmitteln. Es ist aber dennoch möglich, Ergebnisse für solche **Messgrößen** zu vergleichen, vorausgesetzt, sie wurden mit einem identischen oder erwiesenermaßen gleichwertigen **Messverfahren** ermittelt. In solchen Fällen muss man Bezug nehmen auf das **Messverfahren** (inkl. Details wie Reinheit der Reagenzien, **Kalibriernormal** etc.), das benutzt wurde, um den **Größenwert** zu erhalten.

## 1.10 Messung

Prozess, bei dem einer oder mehrere **Größenwerte**, die vernünftigerweise einer **Größe** zugewiesen werden können, experimentell ermittelt werden (VIM 2.1)

Eine **Messung** ist eine Folge von Handlungen (Schritte, Stufen), die in einer definierten Weise ablaufen. Einige **Messungen** bestehen aus einem Schritt, andere haben viele Stufen. Es gibt hier ein Potential für Meinungsverschiedenheiten, da einige eine **Messung** als den Betrag auffassen, den ein Instrument anzeigt, z.B. für ein Aliquot des Probenextrakts. Was klar ist, ist, dass sich eine **Messung** auf den **gesamten** Prozess der Gewinnung eines **Größenwerts** bezieht und nicht benutzt werden sollte, um den erhaltenen Zahlenwert zu bezeichnen.

you have to compare the value indicated for the apple with the value indicated for a reference mass, i.e. the mass used to calibrate the balance. The reference mass in turn is compared with the kilogram. The result of any such comparison is expressed as a ratio of the **indication** obtained to the value of a **quantity** of the same **kind** (VIM 1.2).

### 1.9.1 Quantities of the same kind

The classification of **quantities** of the same **kind** is somewhat arbitrary, but the concept that only similar items can be compared is well understood. **Quantities** of the same **kind** will have the same unit but two **quantity values** having the same unit do not have to be of the same **kind**. The unit of mass density and of mass concentration is  $\text{kg m}^{-3}$  but these are not **quantities** of the same **kind**. The **measurement unit** of both frequency and activity of radio nuclides is  $\text{s}^{-1}$  but they are not **quantities** of the same **kind**. In this example the unit in each case is given a special name, namely hertz (Hz) and becquerel (Bq), respectively.

The example of the mass of the apple was easy because **quantities** of the same **kind** were compared. Sometimes it is not possible to obtain the **quantity value** by comparison with a **quantity** of the same **kind**, e.g. because of an incomplete understanding of the **measurand** or the complexity of the factors influencing the measurement process and its result. An example of such a **measurand** is the fibre content of food. However, it is still possible to compare results for such **measurands**, provided they are obtained using identical or proven equivalent **measurement procedures**. In such cases, reference must be made to which **measurement procedure** (including details such as reagent grade, **calibrator**, etc.) was used to obtain the **quantity value**.

## 1.10 Measurement

process of experimentally obtaining one or more **quantity values** that can reasonably be attributed to a **quantity** (VIM 2.1)

A **measurement** is a series of actions (steps, stages) taking place in a defined manner. Some **measurements** are a single step, others have many stages. There is potential for controversy as some regard **measurement** as the amount indicated by an instrument, e.g. for an aliquot of sample extract. What is clear is that **measurement** relates to the *whole* process of obtaining a **quantity value** and should not be used to refer to the numerical value obtained.

### 1.10.1 Was ist eine 'Messung' und was nicht?

In der Analytik wird eine Probe, die zur Analyse abgegeben wurde, häufig einer Serie von chemischen und/oder physikalischen Behandlungen unterzogen, um sie in eine Form zu bringen, in der man sie in ein **Messinstrument** geben kann. Diese Schritte werden als Teil des Messprozesses aufgefasst. In einigen Fällen kann auch ein spezielles Probenahmeverfahren in den Prozess einbezogen werden.

Ein **Größenwert** wird als Zahl mit einer Referenz ausgedrückt, um die Quantität der **Größe** auszudrücken. Heißt das, dass der Vorgang des Zählens von Gegenständen eine **Messung** ist? Die Antwort ist ja, weil das Ergebnis quantitativ ist und die Referenz der Zählvorgang ist. Aber die visuelle Inspektion einer Probe zur Feststellung ihrer Farbe ist keine **Messung**, sondern eine ‚Untersuchung‘, da ein **Nominalmerkmal** nicht gemessen werden kann. (Im Gegensatz dazu ist die Verwendung eines Spektrophotometers zur Aufzeichnung einiger Eigenschaften im Zusammenhang mit der Farbe einer Probe (z.B. die Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge) eine **Messung**).

### 1.10.2 Vorbereitung einer Messung

Bevor eine **Messung** gemacht werden kann, muss die **Größe** klar definiert sein, wobei der Zweck, für den das experimentelle Ergebnis genutzt werden soll, berücksichtigt werden muss. Die genannte **Größe** ist die **Messgröße**. Zusätzlich muss ein validiertes **Messverfahren** verfügbar sein, damit das **Messergebnis** für den Zweck geeignet ist, und es muss ein kalibriertes **Messsystem** verwendet werden. In diesem Zusammenhang bedeutet „für den Zweck geeignet“, dass das **Messverfahren** misst, was gemessen werden soll und die **Unsicherheit** des **Messergebnisses** akzeptabel ist.

## 1.11 Messgröße

**Größe**, die gemessen werden soll (VIM 2.3)

Es steckt sehr viel hinter dieser scheinbar einfachen Definition. Die **Messgröße** ist die Beschreibung der spezifischen **Größe**, die wir messen wollen. Die Spezifikation der **Messgröße** sollte so detailliert sein, dass jede Doppeldeutigkeit vermieden wird. Der Analytiker sollte begreifen, dass **Messgröße** nicht einfach nur ein anderer Name für Analyt ist. Der Analyt ist die Komponente, die im Namen der messbaren **Größe** repräsentiert wird, wohingegen sich die **Messgröße** auf eine spezifische **Größe** bezieht, von der wir erwarten, dass wir ihr **Größenwerte** durch eine **Messung** zuweisen können. Wir betrachten dazu zwei Beispiele von **Größen**, die in der klinischen Chemie gemessen werden können [13]:

### 1.10.1 What is a 'measurement' and what is not?

In analytical sciences, a test sample submitted for analysis often undergoes a series of chemical and/or physical treatments in order to convert it to a form that can be presented to a **measuring instrument**. These steps are acknowledged to be part of the measurement process. In some cases there may be a particular sampling procedure included in the process.

A **quantity value** is expressed as a number and a reference, expressing the magnitude of the **quantity**. Does this mean that the procedure of counting items is a **measurement**? The answer is yes, because the result is quantitative and the reference is the counting procedure. However, visually inspecting a sample to note its colour is not a **measurement**, but an 'examination' as **measurement** does not apply to **nominal properties**. (In contrast, using a spectrophotometer to record some property relating to the colour of a sample (e.g. absorbance at a particular wavelength) is a **measurement**.)

### 1.10.2 Preliminary to making a measurement

Before making a **measurement**, the **quantity** must be clearly defined, bearing in mind the purpose for which the experimental result is required. The **quantity** referred to is the **measurand**. In addition, for **measurement results** to be fit for purpose, a validated **measurement procedure** needs to be available and must be applied using a calibrated **measuring system**. In this context 'fit for purpose' means that the **measurement procedure** measures what it is intended to measure and the **uncertainty** in the **measurement results** is acceptable.

## 1.11 Measurand

**quantity** intended to be measured (VIM 2.3)

There is a great deal behind this apparently simple definition. The **measurand** is a description of the specific **quantity** we intend to measure. The specification of the **measurand** should be sufficiently detailed to avoid any ambiguity. The analyst should realise that **measurand** is not just another name for analyte. Analyte is the component represented in the name of a measurable **quantity**, whereas **measurand** refers to a specific **quantity** to which **quantity values** are expected to be attributed by means of a **measurement**. Consider two examples of **quantities** which may be measured in clinical chemistry [13]:

- Proteinmasse in 24-Stunden Urin
- Stoffmengenkonzentration an Glukose in Plasma

In beiden Fällen repräsentiert die gesamte Aussage die Messgröße. Die Analyten sind Protein bzw. Glukose.

Die Definition der **Messgröße** ist kritisch in Bezug darauf, dass das **Messergebnis** für den beabsichtigten Gebrauch geeignet ist und sollte alle wichtigen Parameter und Bedingungen beinhalten. Wenn z.B. das Volumen der von einer Pipette abgegebenen Flüssigkeit durch Wägung bestimmt werden muss, dann sollte die Spezifikation der **Messgröße** zumindest die Art der verwendeten Flüssigkeit, die verwendet werden muss, beinhalten und die Temperatur, bei der die **Messungen** ausgeführt werden müssen. Bei chemischen und biologischen Analysen erfordert die Spezifikation der **Messgröße** zumindest die Beschreibung der **Größe** (z.B. Massenanteil oder Stoffmengenkonzentration), den Analyten und, wo nötig, die Matrix, auch wenn es nicht möglich sein sollte, eine klare chemische Definition des Analyten zu geben:

- Beispiel 1: Massenanteil ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) an Dimetridazol in Tierfutter;
- Beispiel 2: Stoffmengenkonzentration ( $\text{mol L}^{-1}$ ) an Natrium in Serum.
- Bei der **Messung** des Massenanteil an Cadmium in einer Bodenprobe, sollten die Probentrocknungsbedingungen (z.B. getrocknet bei  $105\text{ °C}$  für 2 h) in die Definition der **Messgröße** einbezogen werden, da sie einen Einfluss haben auf die Grundlage zur Angabe des Ergebnisses. Es kann notwendig sein, das **Messverfahren** noch detaillierter zu spezifizieren und zu definieren, ob sich das **Messergebnis** auf die Laborprobe oder die Gesamtmenge (z.B. eine Charge Tierfutter, den gesamten See) bezieht. In anderen Fällen kann die **Messgröße** nur über ein akzeptiertes empirisches **Messverfahren** (Standardverfahren) definiert werden, z.B. hängt die **Messung** von extrahierbarem Fett in einer Fleischprobe stark vom verwendeten Lösemittel und den Extraktionsbedingungen ab. Solche ‚operational definierten‘ **Messgrößen** sind dennoch für den Zweck geeignet, Ergebnisse zu vergleichen und Entscheidungen zu fällen, vorausgesetzt, dass das vereinbarte **Messverfahren** strikt eingehalten wird.

- mass of protein in 24-hour urine
- amount of substance concentration of glucose in plasma.

In each case the complete statement represents the **measurand**. The analytes are protein and glucose, respectively.

The definition of the **measurand** is critical, in order that the **measurement result** is suitable for its intended use, and should include all important parameters and conditions. For example, if the volume of the liquid delivered by a pipette is to be determined by weighing, the specification of the **measurand** should at least include the type of liquid to be used and the temperature at which the **measurements** should be carried out. In chemical and biological analysis the specification of the **measurand** requires at least the description of the **quantity** (e.g. mass fraction or amount of substance concentration), the analyte and where relevant the matrix, even if it is not possible to give a clear chemical definition of the analyte:

- Example 1: mass fraction ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) of dimetridazole in animal feeding stuffs;
- Example 2: amount of substance concentration ( $\text{mol L}^{-1}$ ) of sodium in serum.
- In the **measurement** of the mass fraction of cadmium in a soil sample, the sample drying conditions (e.g. dried at  $105\text{ °C}$ , for 2 h) should be included in the definition of the **measurand** as they have an influence on the basis for reporting results. It may be necessary to specify the **measurement procedure** in even more detail and define whether the **measurement result** will be referring to the laboratory sample or the whole bulk (e.g. a batch of animal feeding stuff, whole lake). In other cases, the **measurand** can only be defined with reference to an agreed empirical **measurement procedure** (standard method), e.g. the **measurement** of extractable fat in a sample of meat will depend strongly on the solvent used and the conditions of extraction. Such ‘operationally defined’ **measurands** are still fit for the purpose of comparing results and making decisions provided that the agreed **measurement procedures** are strictly followed.

## 1.12 Messverfahren

detaillierte Beschreibung einer **Messung** gemäß einem oder mehreren **Messprinzipien** und einer **Messmethode** auf der Grundlage eines **Modells der Messung** und einschließlich aller Berechnungen zum Erhalt eines **Messergebnisses** (VIM 2.6)

Die Beschreibung, wie **Messungen** durchgeführt werden, kann in unterschiedlichem Detaillierungsgrad erfolgen. Das Umfassendste ist das **Messverfahren**, das alle anderen Stufen beinhaltet.

**Messungen** durchzuführen erfordert ein Verständnis des **Messprinzips** (VIM 2.4), d.h. des Phänomens, das der **Messung** zugrunde liegt. Das Phänomen ist das eingeklammerte Wort in den folgenden Beispielen.

- Bestimmung durch Wägung der aus einer flüssigen Probe ausgefallenen Menge einer chemischen Verbindung durch Nutzung einer definierten chemischen Reaktion (Gravimetrie).
- Bestimmung der Stoffmengenkonzentration einer Verbindung in einer gegebenen Probe, entweder direkt, durch Messung des Absorptionsvermögens bei einer gegebenen Wellenlänge, oder indirekt, durch Messung einer sogenannten ‚Ersatzgröße‘, wie des Absorptionsvermögens eines Komplexes, gebildet aus einer definierten chemischen Reaktion (Spektrophotometrie).
- Bestimmung der Stoffmengenkonzentration einer Verbindung über ihre Fähigkeit, sich permanent an einen spezifischen Antikörper zu binden, der eine Kennung trägt (Immunochemie).

Dasselbe **Messprinzip** kann bei verschiedenen **Messmethoden** (VIM 2.5) angewandt werden, z.B. durch Nutzung verschiedener Techniken (wie Flammen- oder elektrothermische Atomabsorptionsspektrometrie), oder mit verschiedenen Kalibrierverfahren (externe Kalibrierung oder ‚Standardadditionsverfahren‘). Die **Messmethode** erfordert eine allgemeine Beschreibung der eingeschlossenen Vorgänge.

Der letzte und vollständigste Grad der Beschreibung einer **Messung** ist das **Messverfahren**, das so detailliert sein sollte, dass eine angemessen ausgebildete Person in der Lage sein sollte, die **Messung** durchzuführen. In manchen Laboratorien kann das **Messverfahren** eine oder mehrere Standardarbeitsanweisungen (SOP) sein. In ISO/IEC 17025 [4] wird eine andere Benennung, das ‚Prüfverfahren‘ (engl. ‚test method‘), für das **Messverfahren** verwendet, aber es sollte beachtet werden, dass sich die Anforderungen der Norm sowohl auf **Messungen** als auch auf Untersuchungen beziehen. Wie bereits erwähnt, benutzt ISO 15189 [9] die Benennung ‚Untersuchung‘ sowohl für die Bestimmung von **Nominalmerkmalen** als auch für **Messverfahren**. In ISO/IEC 17025 beinhaltet das Prüfverfahren,

## 1.12 Measurement procedure

detailed description of a **measurement** according to one or more **measurement principles** and to a given **measurement method**, based on a **measurement model** and including any calculation to obtain a **measurement result** (VIM 2.6)

The description of how **measurements** are performed involves several levels of detail, with the most comprehensive being the **measurement procedure**, which encompasses all others.

Performing **measurements** requires an understanding of the **measurement principle** (VIM 2.4), that is of the phenomenon underlying the **measurement**. The principle is the bracketed word in the following examples.

- Determining by weighing the amount of a chemical compound precipitated from a liquid test sample using a defined chemical reaction (gravimetry).
- Determining the amount of substance concentration of a compound in a given sample, either directly, by measuring its absorbance at a given wavelength, or indirectly, by measuring a so-called ‘surrogate quantity’, such as the absorbance of a complex formed as a result of a defined chemical reaction (spectrophotometry).
- Determining the amount of substance concentration of a compound by means of its ability to become permanently linked to a specific antibody carrying a tag (immunochemistry).

The same **measurement principle** can be applied according to different **measurement methods** (VIM 2.5), e.g. using different techniques (such as flame or electrothermal atomic absorption spectrometry), or different calibration procedures (external calibration or by the ‘method of standard additions’). The **measurement method** requires a generic description of the operations involved.

The last and most complete level of description of a **measurement** is the **measurement procedure** which should be sufficiently detailed to allow a suitably trained person to perform the **measurement**. In some laboratories the **measurement procedure** may be one or more standard operating procedures (SOP). In ISO/IEC 17025 [4] a different term, ‘test method’, is used for **measurement procedure** but it should be noted that the requirements of the Standard apply both to **measurements** and examinations. As mentioned earlier, ISO 15189 [9] uses the term ‘examination’ to refer both to the determination of **nominal properties** and to **measurement procedures**. In ISO/IEC 17025 the test method also includes, where relevant, aspects of ‘sampling, handling, transport, storage and preparation of items to



wo relevant, auch Aspekte der ‚Probenahme, Handhabung, Transport, Lagerung und Vorbereitung von zu prüfenden und/oder zu kalibrierenden Gegenständen‘. In ISO 15189 jedoch beinhaltet Untersuchung nicht die Probenahme. Letztere ist Teil der ‚Präanalytischen Maßnahmen‘ in Abschnitt 5.4 der Norm.

Ein **Messverfahren** enthält eine Beschreibung, wie ein **Messergebnis** gewonnen und angegeben wird, einschließlich der Berechnung. Ein **Messergebnis** wird im Allgemeinen als einzelner **Messwert** mit einer **Messunsicherheit** ausgedrückt. Das **Messverfahren** sollte die Schätzung der **Messunsicherheit**, die bei der Angabe des **Messergebnisses** verwendet wird, enthalten.

Es gibt zwei Arten von **Messverfahren**, die als zwei separate Begriffe enthalten sind; **Referenzmessverfahren** und **Primärmessverfahren**.

## 1.13 Referenzmessverfahren

anerkanntes **Messverfahren**, das **Messergebnisse** liefert, die für die beabsichtigte Anwendung geeignet sind, die **Richtigkeit** der **Messwerte** zu bewerten, die man mit anderen Messverfahren für **Größen** der gleichen **Art** durch **Kalibrierung** oder durch Charakterisierung von **Referenzmaterialien** erhalten hat. (VIM 2.7)

**Referenzmessverfahren** sind gut charakterisiert und haben üblicherweise eine sehr kleine **Messunsicherheit**. Zum Beispiel müssen im klinischen Sektor die Hersteller, um die Anforderungen der *In vitro* Diagnostik Richtlinie [14] zu erfüllen, **Referenzmessverfahren** oder **zertifizierte Referenzmaterialien** (VIM 5.14) verwenden, um die **metrologische Rückführbarkeit** der Werte sicher zu stellen, die **Kalibriernormalen** zugewiesen werden. Das Joint Committee for Traceability in Laboratory Medicine (JCTLM) hat eine Liste mit einer Anzahl an **Referenzmessverfahren** publiziert [15], z.B. das NIST LC-MS-Referenzverfahren zur Bestimmung von Cortisol in Blutserum [16].

In der Hierarchie der metrologischen Ordnung ist die höchste Stufe durch die **Primärmessverfahren** besetzt.

## 1.14 Primärmessverfahren

**Referenzmessverfahren**, das verwendet wird, um ein **Messergebnis** zu erhalten, ohne dass ein Bezug zu einem **Normal** für eine **Größe** gleicher **Art** besteht (VIM 2.8)

**Primärmessverfahren** erlauben die Bestimmung eines **Größenwerts** mit direktem Bezug zur Definition der **Maßeinheit** oder zu Fundamentalkonstanten. Weil es keine Zwischenschritte gibt, liefern sie, unter

be tested and/or calibrated‘. However, in ISO 15189, examination does not include sampling; the latter is part of the ‘pre-examination’ covered in clause 5.4 of the Standard.

A **measurement procedure** includes a description of how **measurement results** are obtained and reported, including any calculation. A **measurement result** is generally expressed as a single **measured quantity value** and a **measurement uncertainty**. The **measurement procedure** should include an estimate of the **measurement uncertainty** which may be used when reporting **measurement results**.

There are two types of **measurement procedure** that are included as two separate concepts; they are **reference measurement procedures** and **primary reference measurement procedures**.

## 1.13 Reference measurement procedure

**measurement procedure** accepted as providing **measurement results** fit for their intended use in assessing **measurement trueness** of **measured quantity values** obtained from other measurement procedures for **quantities** of the same **kind**, in **calibration**, or in characterizing **reference materials** (VIM 2.7)

**Reference measurement procedures** are well characterised and will normally have a very small **measurement uncertainty**. For example, in the clinical sector, to comply with the requirements of the *In vitro* Diagnostics Directive [14] manufacturers are required to use **reference measurement procedures** or **certified reference materials** (VIM 5.14) to establish the **metrological traceability** of values assigned to **calibrators**. The Joint Committee for Traceability in Laboratory Medicine (JCTLM) lists a number of **reference measurement procedures** [15], e.g. NIST LC-MS reference method for cortisol in blood serum [16].

In the hierarchy of metrological order, the highest level is occupied by a **primary reference measurement procedure**.

## 1.14 Primary reference measurement procedure

**reference measurement procedure** used to obtain a **measurement result** without relation to a **measurement standard** for a **quantity** of the same **kind** (VIM 2.8)

**Primary reference measurement procedures** (also known as primary methods of measurement) allow a **quantity value** to be determined with direct reference to the definition of its **measurement unit**

den angegebenen Bedingungen, **metrologisch rückführbare Messergebnisse** mit dem höchsten Grad an **Genauigkeit**. Beispiele für solche Verfahren sind die Bestimmung der Stoffmenge durch Coulometrie, Gravimetrie oder Isotopenverdünnungs-Massenspektrometrie.

## 1.15 Messergebnis

Menge von **Größenwerten**, die einer **Messgröße** zugewiesen sind, zusammen mit jeglicher verfügbarer, relevanter Information (VIM 2.9)

Das **Messergebnis** ist das Resultat jeglicher Messaktivitäten und das, was dem Endnutzer, sei es eine regelsetzende Behörde, die Akkreditierungsstelle oder ein kommerzieller Kunde, berichtet wird.

In der Vergangenheit wurde 'Messergebnis' für verschiedene Dinge verwendet. Ein **Messgerät** liefert eine Zahl, d.h. eine **Anzeige**; diese Zahl kann mit Hilfe einer **Kalibrierkurve** (VIM 4.31) in ein unkorrigiertes Ergebnis umgewandelt werden. In einigen Fällen wird dieser Wert wegen des **Bias der Messung** (VIM 2.18) korrigiert und das korrigierte Ergebnis dem Endnutzer berichtet, zusammen mit, z.B. einem Wiederfindungsfaktor, und seiner **Messunsicherheit**. Das ist es, was nach der VIM 3 Definition ein **Messergebnis** ausmacht. Dem Endnutzer wurde früher häufig nur eine einzelne Zahl als Ergebnis angegeben. Die VIM 3 Definition hat das Ziel, den Mangel an Konsistenz zu beseitigen, in dem das **Messergebnis** klar als das letztendliche Resultat des Prozesses der Bestimmung eines oder mehrerer **Größenwerte** einer **Messgröße** identifiziert wird, d.h. die Antwort liefert auf die Frage des Endnutzers. In diesem Zusammenhang ist jede relevante Information in Bezug auf die **Messung** auch Teil des **Messergebnisses**.

Im Allgemeinen wird ein **Messergebnis** als einzelner **Messwert** und eine **Messunsicherheit** ausgedrückt. Das kann als 'Satz von **Größenwerten**' interpretiert werden, womit gemeint ist, dass jeder Wert innerhalb des Intervalls definiert durch die **Messunsicherheit** ein möglicher Wert für die **Messgröße** ist. Diese Information liefert dem Endnutzer genügend Information über die Zuverlässigkeit des **Messergebnisses**, um sie zu berücksichtigen, wenn es z.B. mit einem festgesetzten Grenzwert verglichen werden soll. Die **Messunsicherheit** und ihr zugehöriges Vertrauensniveau sind Teil des **Messergebnisses**. Die **Messunsicherheit** wird nicht immer explizit angegeben, wenn sie für die Interpretation des Ergebnisses vernachlässigbar erscheint, wenn sie für die Interpretation nicht relevant ist, oder wenn sie vom Kunden nicht verlangt wird.

ISO/IEC 17025 [4] verlangt, dass Informationen über die **Messunsicherheit** dann in Prüfberichten notwendig sind, wenn sie für die Gültigkeit oder Anwendung des Prüfergebnisses relevant ist, wenn der Endnutzer

or to fundamental constants. Because there are no other intermediate steps, they provide, under the stated conditions, **metrologically traceable measurement results** with the highest levels of **accuracy**. Examples of such procedures are the determination of the amount of substance concentration by coulometry, gravimetry or by isotope dilution mass spectrometry.

## 1.15 Measurement result

set of **quantity values** being attributed to a **measurand** together with any other available relevant information (VIM 2.9)

The **measurement result** is the outcome of any **measurement** activity and is what is reported to the end-user, be it a regulatory body, the accreditation body or a commercial customer.

In the past, the term 'measurement result' has been used to mean different things. A **measuring instrument** gives a number, i.e. an **indication**; the number can be converted into an uncorrected result using a **calibration curve** (VIM 4.31). In some cases, due to **measurement bias** (VIM 2.18), this value is corrected and the corrected result reported to the end-user along with, e.g. a recovery factor with its **measurement uncertainty**. This is what constitutes a **measurement result** in the VIM 3 definition. Historically often a single number was all that was given to the end-user. The VIM 3 definition aims to eliminate this lack of consistency, by clearly identifying a **measurement result** as the final outcome of the process of determining the **quantity value(s)** of a **measurand**, i.e. providing an answer to the end-user's request. In this context, all the relevant information relating to the **measurement** is also part of the **measurement result**.

A **measurement result** is generally expressed as a single **measured quantity value** and a **measurement uncertainty**. This can be interpreted as a 'set of **quantity values**', meaning that any value, within the interval defined by the **measurement uncertainty** is a possible value for the **measurand**. This information provides the end-user with sufficient information on the reliability of the **measurement result**, to be taken into account when for example it is to be compared with a stated limit. The **measurement uncertainty** and the level of confidence associated with it are part of a **measurement result**. The **measurement uncertainty** may not always be explicitly reported if it is considered to be negligible in terms of interpreting the result, or if it is not relevant in the interpretation, or not required by the customer.

The requirements of ISO/IEC 17025 [4] are that information on **measurement uncertainty** is required in test reports only when it is relevant to the validity or application of the test results, when the end-user's instructions so requires or when the **uncertainty** affects compliance to a specification limit.

sie verlangt oder wenn die **Unsicherheit** die Einhaltung vorgegebener Grenzen in Frage stellt.

## 1.16 Messwert

**Größenwert**, der ein **Messergebnis** repräsentiert (VIM 2.10)

**Messwerte** sind essentieller Bestandteil eines **Messergebnisses**. Im einfachsten Fall, z.B. beim Wiegen von Brot oder Kartoffeln auf einer kommerziellen Waage, ist der **Messwert** das **Messergebnis**, da die **Messung** ein einfaches Ein-Schritt-Verfahren ist und keine Zwischenmessungen oder Berechnungen benötigt werden. In der analytischen Wissenschaft beinhaltet eine **Messung** jedoch viel häufiger verschiedene **Größen** und mehrere **Anzeigen**. Obwohl jede einzelne **Anzeige** einen zugehörigen **Messwert** liefert, wird der endgültige - gewöhnlich aus einem Satz von Werten durch Mittelwert- oder Medianbildung berechnete - Wert üblicherweise eine kleinere **Messunsicherheit** haben als die Einzelwerte. In vielen Fällen wird für ein **Messergebnis** mehr als ein **Messwert** benötigt. Zum Beispiel wird sowohl die Masse der Probe nach dem Trocknen, als auch der Massenanteil des/der gewünschten Analyten benötigt, wenn ein **Messergebnis** bezogen auf die Trockenmasse angegeben werden muss.

## 1.17 Messabweichung

**Messwert** minus einem **Referenzwert** (VIM 2.16)

Keine Messung ist perfekt; die Tätigkeit des Messens selbst verursacht Änderungen in dem System, das gemessen werden soll. Es ist bequem, dieses Szenario als **Messabweichung** zu beschreiben, die jede individuelle Messung beeinflusst. Im Prinzip wird die **Messabweichung** als Differenz zwischen dem **Messwert** und einem **Referenzwert** beschrieben. In der Praxis ist es nicht möglich, die **Messabweichung** für eine einzelne Messung an einer Probe zu kennen, weil in diesem Falle der **Referenzwert** der unbekannte **wahre Wert der Größe** (VIM 2.11) ist. Die **Messabweichung** besteht aus zwei Komponenten, einer **systematischen** (VIM 2.17) und einer **zufälligen** (VIM 2.19), die einerseits die konstante oder vorhersagbare Variation und andererseits die nicht vorhersagbare Variation in einer Serie wiederholter Messungen beschreibt. Bekannte Parameter, die die Leistungsfähigkeit von Analysemethoden beschreiben, sind mit Schätzungen der zufälligen und systematischen Komponenten der **Messabweichung** verbunden (siehe Kapitel 4).

## 1.16 Measured quantity value

**quantity value** representing a **measurement result** (VIM 2.10)

**Measured quantity values** are an essential part of a **measurement result**. In the simplest cases, e.g. when weighing bread or potatoes on a commercial weighing scale, the **measured quantity value** is the **measurement result** as the **measurement** is a simple single step process and no intermediate **measurements** or calculations are required. However, more often, in analytical sciences, a **measurement** involves different **quantities** and replicate **indications**. Although each **indication** provides a corresponding **measured quantity value**, the final value is usually calculated from the set of values as an average or median which will usually have a lower **measurement uncertainty** than the individual values. In many cases, a **measurement result** requires more than one **measured quantity value**. For example if the **measurement result** is to be expressed on a dry weight basis the mass of the sample after drying and the mass fraction of the analyte(s) of interest are both required.

## 1.17 Measurement error

**measured quantity value** minus a **reference quantity value** (VIM 2.16)

No measurement is perfect; the very action of measuring introduces changes in the system subjected to measurement. It is convenient to describe this scenario in terms of a **measurement error**, affecting each individual measurement. In principle, the **measurement error** is represented by the difference between the **measured quantity value** and a **reference quantity value**. In practice, for an individual measurement on a test sample, the **measurement error** is unknowable. This is because, in this case, the **reference quantity value** is the unknown **true quantity value** (VIM 2.11) for the **measurand**. The **measurement error** consists of two components, **systematic** (VIM 2.17) and **random** (VIM 2.19), which represent respectively, the constant or predictable variation and the unpredictable variation in a series of replicate measurements. Well known parameters describing the performance of analytical methods are associated with the estimate of the random and systematic components of **measurement error** (see chapter 4).

## 1.18 Anzeige

von einem **Messgerät** oder **Messsystem** gelieferter **Größenwert** (VIM 4.1)

Die meisten **Messungen** basieren auf **Anzeigen**, die von **Messgeräten** oder **Messsystemen** geliefert werden. Eine **Anzeige** (z.B. das Signal oder der Response eines Gerätes) und der korrespondierende Wert der gemessenen **Größe** sind nicht notwendigerweise Werte von **Größen** derselben **Art** (VIM 1.2). In vielen Fällen ist die **Anzeige**, die von einem **Messgerät** oder einem **Messsystem** geliefert wird, ein Wert einer **Größe**, die von der **Messgröße** verschieden ist. In den meisten Fällen sind Analytiker auf die **Messung** physikalischer **Größen** wie der Masse eines Fällungsproduktes, des Volumens einer Titrierlösung oder der Absorption von Strahlung bei einer bestimmten Wellenlänge angewiesen. Diese **Anzeigen** werden dann auf Grund bekannter stöchiometrischer Verhältnisse oder mit Hilfe einer **Kalibrierkurve** (VIM 4.31) in eine Stoffmenge umgerechnet. In der chemischen Analytik ist es üblich, den Geräteresponse zunächst für eine Reihe von Bezugslösungen und dann für die Probe zu beobachten. In diesem Zusammenhang wird üblicherweise ‚Geräteresponse‘ für die **Anzeige** verwendet. In ähnlicher Weise bezieht sich die **Hintergrundanzeige** (VIM 4.2) auf den Geräteresponse für ein Probenmaterial, von dem man glaubt, dass der gewünschte Analyt nicht enthalten ist.

## 1.19 Messgerät

Gerät, das allein oder in Verbindung mit zusätzlichen Einrichtungen für die Durchführung von **Messungen** verwendet wird (VIM 3.1)

**Messgerät** steht in engem Zusammenhang mit dem Begriff ‚**Messsystem**‘.

## 1.20 Messsystem

Kombination aus **Messgeräten** und oft anderen Geräten sowie bei Bedarf Reagenzien und Versorgungseinrichtungen, die so angeordnet und angepasst sind, dass sie Information liefern, um **Messwerte** innerhalb bestimmter Intervalle für **Größen** bestimmter **Arten** zu erhalten (VIM 3.2)

In einigen Fällen, wenn das **Messgerät** alleine benutzt werden kann (z.B. ein Quecksilber-Glas-thermometer) besteht das **Messsystem** aus einem **Messgerät**. Für die Mehrheit der analytischen Methoden besteht das Messsystem jedoch aus mehreren Messgeräten mit Zubehör und Reagenzien.

## 1.18 Indication

**quantity value** provided by a **measuring instrument** or a **measuring system** (VIM 4.1)

Most **measurements** are based on **indications** provided by **measuring instruments** or **measuring systems**. An **indication** (e.g. an instrument signal or response) and a corresponding value of the **quantity** being measured are not necessarily values of **quantities** of the same **kind** (VIM 1.2). In many cases, the **indication** provided by the **measuring instrument** or **measuring system** will be a value related to a **quantity** different from the **measurand**. In most cases in analytical science, analysts rely on the **measurement** of physical **quantities** such as mass of precipitate, volume of titrant, or absorption of radiation of a particular wavelength. These **indications** are then converted, using well known stoichiometric relationships or a **calibration curve** (VIM 4.31), to an amount of substance. In chemical analysis it is quite common to observe an instrument response for a series of reference solutions and then for the test sample, so in this context the term ‘instrument response’ is generally used for **indication**. Similarly **blank indication** (VIM 4.2) refers to the instrument response for a test material where the analyte of interest is believed to be absent (in VIM 3 it states ‘supposed to be absent’).

## 1.19 Measuring instrument

device used for making **measurements**, alone or in conjunction with one or more supplementary devices (VIM 3.1)

**Measuring instrument** is closely related to the concept ‘**measuring system**‘.

## 1.20 Measuring system

set of one or more **measuring instruments** and often other devices, including any reagent and supply, assembled and adapted to give information used to generate **measured quantity values** within specified intervals for **quantities** of specified **kinds** (VIM 3.2)

In some cases, when the **measuring instrument** can be used alone (e.g. mercury-in-glass thermometer) the **measuring system** consists of one **measuring instrument**. However, for the majority of analytical methods the **measuring system** consists of several **measuring instruments** and associated equipment and reagents.

VIM 3 definiert drei Typen von **Messgeräten**.

- **Anzeigende Messgeräte** (VIM 3.3) liefern eine digitale Ausgabe in Form einer Zahl, z.B. eine elektronische Waage. Die Anzeige kann in visueller/akustischer Form dargestellt werden oder zu einem anderen Gerät übertragen werden, z.B. einer Software zur Datenintegration.
- **Visuell anzeigende Messgeräte** (VIM 3.4), ein bestimmter Typ eines anzeigenden Messgeräts, zeigen das **Messergebnis** auf einer Skala an, z.B. ein Quecksilber-Glasthermometer oder eine Federwaage. Für Geräte mit analoger Ausgabe wird die **Anzeige** durch die Position eines Zeigers gegeben.
- **Maßverkörperungen** (VIM 3.6) sind dazu gedacht, einen zugewiesenen **Größenwert** zu reproduzieren, z.B. Messkolben oder **zertifizierte Referenzmaterialien** (VIM 5.14).

Zwischen diesen Kategorien an **Messgeräten** wird in der Chemie üblicherweise nicht unterschieden.

## 1.21 Metrologische Vergleichbarkeit von Messergebnissen

Vergleichbarkeit von **Messergebnissen**, für **Größen** einer **Art**, die metrologisch auf dieselbe Referenz rückführbar sind (VIM 2.46)

VIM 3 verwendet das Wort Vergleichbarkeit im Sinne von 'für einen Vergleich geeignet sein', **nicht** im Sinne von 'von gleicher Größenordnung' sein. Daher müssen **Messgrößen** oder **Messunsicherheiten** nicht von gleicher Größenordnung sein, um vergleichbar zu sein.

Der Zweck, **Messungen** zu machen, ist oft, den Vergleich zu ermöglichen zwischen einem erzielten **Messergebnis** und einem anderen Wert für eine **Größe** derselben **Art** (VIM 1.2), z.B. einem gesetzlichen Grenzwert oder einem Referenzintervall. Beispiele für mögliche Fragen, die ein Kunde stellen könnte, sind: 'Ist der Massenanteil an Blei in dieser Bodenprobe größer als der erlaubte Grenzwert?' oder 'Ist der Massenanteil an Blei in zwei Bodenproben signifikant verschieden?' Eine Frage, die sich zum Beispiel im gesetzlich geregelten Bereich häufig stellt, ist: 'Sind die Ergebnisse zweier Parteien voneinander verschieden?' Um diese Frage beantworten zu können, müssen die **Messergebnisse** metrologisch vergleichbar sein.

Ein Vergleich ist nur dann aussagekräftig, wenn die Ergebnisse auf dieselbe (bevorzugt international anerkannte) Referenz rückführbar sind. Dies könnte z.B. das Meter oder der **Größenwert** eines **zertifizierten Referenzmaterials** (VIM 5.14) sein.

Der Begriff Vergleichbarkeit ist eng verknüpft mit dem Begriff Verträglichkeit.

VIM 3 defines three types of **measuring instruments**.

- **Indicating measuring instruments** (VIM 3.3) provide a digital output in the form of a number, e.g. an electronic balance. The **indication** may be presented in visual/acoustic form or be transferred to another device, e.g. software providing data integration.
- **Displaying measuring instruments** (VIM 3.4), a particular type of indicating instrument, display the **result of a measurement** on a scale, e.g. mercury-in-glass thermometer, a spring balance. For instruments with analogue outputs, the **indication** is given by the position of a pointer on the display.
- **Material measures** (VIM 3.6) are intended to reproduce an assigned **quantity value**, e.g. volumetric flasks or **certified reference materials** (VIM 5.14).

These categories of **measuring instruments** are not normally distinguished in chemistry.

## 1.21 Metrological comparability of measurement results

comparability of **measurement results**, for **quantities** of a given **kind**, that are metrologically traceable to the same reference (VIM 2.46)

VIM 3 uses the word comparability in the sense of 'able to be compared' **not** in the sense of being 'similar in magnitude'. Hence, to be comparable the **measured quantity values** or the **measurement uncertainties** do not have to be of the same order of magnitude.

The purpose of making **measurements** is often to enable a comparison to be made between the **measurement result** obtained and another value for a **quantity** of the same **kind** (VIM 1.2), e.g. a legal limit or a reference interval. Examples of possible questions asked by a customer are, 'Is the mass fraction of lead in this sample of soil greater than the allowed limit?' or 'Is the mass fraction of lead in two samples of soil significantly different?' A question which often arises, for instance, in a legal context is, 'Are the results provided by the two parties different?' In order to be able to answer these questions, **measurement results** need to be metrologically comparable.

A comparison is only meaningful if the results are traceable to the same reference (preferably internationally accepted) which may be, e.g. the metre or the **quantity value** of a **certified reference material** (VIM 5.14).

The concept comparability is associated with the concept compatibility.

## 1.22 Metrologische Verträglichkeit von Messergebnissen

Eigenschaft einer Menge von **Messergebnissen** für eine **Messgröße** in der Weise, dass der Absolutwert der Differenz eines beliebigen Paares der **Messwerte** aus zwei unterschiedlichen Messergebnissen kleiner ist als ein gewähltes Vielfaches der **Standardmessunsicherheit** dieser Differenz (VIM 2.47)

Wenn ein Satz von zwei Ergebnissen **metrologisch verträglich** sein soll, sollte die Differenz zwischen ihnen kleiner sein als die **erweiterte Messunsicherheit** (VIM 2.35) ihrer Differenz. Durch Kenntnis des Werts der **Messunsicherheit** des **Größenwerts** ist es möglich, die zulässige Differenz ( $d$ ) zwischen einem Paar unabhängiger Ergebnisse, die sich auf dieselbe **Messgröße** beziehen, zu berechnen. Eine Differenz zwischen  $x_1$  und  $x_2$ , die größer als  $d$  ist, suggeriert ein mögliches Versagen des **Messsystems**, einen Wechsel der **Messgröße** oder, dass die **Messunsicherheit** eines oder beider Ergebnisse unkorrekt abgeschätzt wurde.

Die **Standardmessunsicherheit** (VIM 2.30)  $u_d$  der Differenz zwischen zwei vollständig unabhängigen, unkorrelierten **Messergebnissen**  $x_1$  und  $x_2$  (z.B. erhalten von zwei verschiedenen Laboratorien oder zwei verschiedenen Anteilen derselben Probe) ist gegeben durch die Gleichung:

$$u_d = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2}$$

wobei  $u_1$  und  $u_2$  die **Standardmessunsicherheiten** zu  $x_1$  und  $x_2$  sind. Damit zwei **Messergebnisse** als **metrologisch verträglich** betrachtet werden können, muss deshalb die Differenz  $d$  kleiner sein als  $ku_d$ , wobei  $k$  der **Erweiterungsfaktor** (VIM 2.38) ist, der für das benötigte Vertrauensniveau angemessen ist.

Für einen größeren Satz von Ergebnissen kann die **metrologische Verträglichkeit** nicht so einfach bestimmt werden. Das ‚gewählte Vielfache‘ in der Definition hängt von dem benötigten Grad des Vertrauens und der Anzahl beteiligter gepaarter Vergleiche ab.

Die Korrelation zwischen **Messungen** beeinflusst die **metrologische Verträglichkeit** von **Messergebnissen**. Die **Standardmessunsicherheit** der Differenz ist kleiner für eine positive Korrelation und größer für eine negative Korrelation.

## 1.22 Metrological compatibility of measurement results

property of a set of **measurement results** for a specified **measurand**, such that the absolute value of the difference of any pair of **measured quantity values** from two different measurement results is smaller than some chosen multiple of the **standard measurement uncertainty** of that difference (VIM 2.47)

For a set of two results to be **metrologically compatible** the difference between them should be smaller than the **expanded measurement uncertainty** (VIM 2.35) of their difference. With knowledge of the value of the **measurement uncertainty** of the **quantity values** it is possible to calculate a permissible difference ( $d$ ) between a pair of independent results which refer to the same **measurand**. A difference between  $x_1$  and  $x_2$  greater than  $d$  suggests a possible failure of the **measuring system**, a change in the **measurand** or that the **measurement uncertainty** of one or both results has been estimated incorrectly.

The **standard measurement uncertainty** (VIM 2.30) of the difference  $u_d$  between two completely independent uncorrelated **measurement results**  $x_1$  and  $x_2$  (obtained, for example, from two different laboratories or two different portions of the same sample) is given by the equation:

$$u_d = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2}$$

where  $u_1$  and  $u_2$  are the **standard measurement uncertainties** associated with  $x_1$  and  $x_2$  respectively. Therefore, for two **measurement results** to be considered **metrologically compatible**, the difference  $d$  must be less than  $ku_d$ , where  $k$  is the **coverage factor** (VIM 2.38) appropriate for the required level of confidence.

For a larger set of results **metrological compatibility** cannot be determined so easily. The ‘chosen multiple’ in the definition would depend on the level of confidence required and the number of paired comparisons involved.

Correlation between the **measurements** influences **metrological compatibility** of **measurement results**. The **standard measurement uncertainty** of the difference will be lower for positive correlation and higher for negative correlation.

## 2.0. Metrologische Rückführbarkeit

Dieses Kapitel beschreibt die Terminologie zur metrologischen Rückführbarkeit. Weitere Informationen, wie die Rückführbarkeit von Messergebnissen erreicht werden kann, ist im Eurachem/CITAC „Guide on traceability in chemical measurement“ [17] zu finden.

### 2.1 Metrologische Rückführbarkeit

Eigenschaft eines **Messergebnisses**, wobei das Ergebnis durch eine dokumentierte, ununterbrochene Kette von **Kalibrierungen**, von denen jede zur **Messunsicherheit** beiträgt, auf eine Referenz bezogen werden kann. (VIM 2.41)

Die meisten chemischen Analysen beinhalten den Vergleich eines Laborergebnisses mit Werten, die zu einer anderen Zeit an anderen Orten erhalten wurden, z.B. dem Wert auf einem Zertifikat, einem gesetzlichen Grenzwert oder einem Ergebnis, das mit einem anderen **Messverfahren** erhalten wurde.

Die **metrologische Rückführbarkeit** (Rückführbarkeit) ist für aussagekräftige **Messergebnisse** essentiell, da sie zeigen hilft, dass solche Vergleiche wissenschaftlich valide sind. Es ist aussagekräftig, die Länge eines Fußballfeldes mit der Distanz zwischen zwei Straßenlampen zu vergleichen, solange beide in Meter ausgedrückt werden – derselben **Maßeinheit**. Aber nur weil Ergebnisse **metrologisch rückführbar** sind, heißt das weder, dass sie für den Einsatzzweck geeignet sind, noch, dass die **Messunsicherheit** adäquat ist. Zum Beispiel ist das Messergebnis einer Wägung einer bestimmten Masse an Natriumchlorid mit einer zweistelligen, kalibrierten Waage **metrologisch rückführbar** auf das Kilogramm. Das kann ausreichend sein für die Herstellung von Reagenzien wie Puffer, aber nicht ausreichend genau für die Herstellung von Kalibrierlösungen für die Bestimmung kleiner Natriumkonzentrationen in Wasser. Um sicher zu stellen, dass **Messergebnisse** für den Einsatzzweck geeignet sind, müssen zusätzlich die **Messverfahren** validiert sein (siehe Kapitel 4) und adäquate laufende Qualitätskontrollverfahren müssen installiert sein.

#### 2.1.1 Referenzpunkte

Nach VIM 3 gibt es drei Typen von Referenzen (siehe Anmerkung 1 zur Definition von **Metrologischer Rückführbarkeit**)

- Eine **Maßeinheit**, z.B. mol L<sup>-1</sup>, g, mg kg<sup>-1</sup>, °C, µkat L<sup>-1</sup>, über ihre praktische Realisierung (s. Abschnitt 2.1.2)

## 2.0. Metrological Traceability

This chapter describes the terminology relating to metrological traceability. Further information on how to establish the traceability of measurement results is given in the Eurachem/CITAC Guide on traceability in chemical measurement [17].

### 2.1 Metrological traceability

property of a **measurement result** whereby the result can be related to a reference through a documented unbroken chain of **calibrations**, each contributing to the **measurement uncertainty** (VIM 2.41)

Most chemical analyses involve comparing a laboratory result with values produced at different times and locations, e.g. a value on a certificate, a legal limit, or a result obtained with a different **measurement procedure**.

**Metrological traceability** (traceability) is essential for meaningful **measurement results** as it helps demonstrate that such comparisons are scientifically valid. It is meaningful to compare the length of a football field with the distance between street lights so long as they are both expressed in metres – the same **unit of measurement**. However, just because results are **metrologically traceable** does not mean they are fit for purpose as it does not ensure that the **measurement uncertainty** is adequate. For example, the **measurement result** obtained when weighing a certain mass of sodium chloride using a calibrated technical (2-figure) balance is **metrologically traceable** to the kilogram. This may be fit for purpose for preparing reagents such as buffers but may not be sufficiently accurate for the preparation of calibration solutions for the determination of low concentrations of sodium in water. In addition, to ensure that **measurement results** are fit for purpose, the **measurement procedures** used must be validated (see chapter 4) and adequate on-going quality control procedures must be in place.

#### 2.1.1 Reference points

According to VIM 3 there are three types of reference (see Note 1 of the definition of **metrological traceability**).

- A **measurement unit**, e.g. mol L<sup>-1</sup>, g, mg kg<sup>-1</sup>, °C, µkat L<sup>-1</sup>, through its practical realisation (see section 2.1.2).

- Ein Messverfahren, das vollständig definiert und international akzeptiert ist, z.B. die Messverfahren, die in den IFCC Primärmessverfahren für die Messung der katalytischen Aktivitätskonzentration von Aspartat Aminotransferase definiert sind [18] oder das ISO Standardverfahren für die Bestimmung des Fettgehalts von Trockenmilch und Trockenmilchprodukten [19].
- Ein **Normal**, z.B. das **zertifizierte Referenzmaterial (ZRM)** (VIM 5.14) SRM<sup>®</sup> 2193a CaCO<sub>3</sub> pH standard, das, wenn es gemäß der Anleitung im Zertifikat hergestellt wird, einen zertifizierten pH-Wert von 12,645 bei 20 °C mit einer **erweiterten Messunsicherheit** (VIM 2.35) von 0,011 ( $k = 2$ ) hat.
- A **measurement procedure**, which is fully defined and internationally agreed upon, e.g. the procedures defined in the IFCC **primary reference procedure** for the **measurement** of catalytic activity concentration of aspartate aminotransferase [18] or the procedures defined in the ISO standard method for the determination of the fat content of dried milk and dried milk products [19].
- A **measurement standard**, e.g. the **certified reference material (CRM)** (VIM 5.14) SRM<sup>®</sup> 2193a CaCO<sub>3</sub> pH standard which, when prepared according to the instructions given in the certificate, has a certified pH value of 12.645 at 20 °C with an **expanded measurement uncertainty** (VIM 2.35) of 0.011 ( $k = 2$ ).

Für die Mehrheit der **Messergebnisse** wird die Referenz eine **Maßeinheit** sein, aber in einigen Fällen werden zusätzliche metrologische Referenzen, wie das **Messverfahren**, noch erforderlich sein. In diesen Fällen wird eine Kombination der Referenzen verwendet.

Die ‚ununterbrochene Kette von Kalibrierungen‘ ist eine **messtechnische Rückführungskette** (VIM 2.42). Ein allgemeines Fließdiagramm der metrologischen **Rückführbarkeit** zeigt Abbildung 2. Die Richtung zunehmender **Messunsicherheit** und die **Kalibrierhierarchie** (VIM 2.40) werden dargestellt. Die **Kalibrierhierarchie** ist eine Folge von **Kalibrierungen** von der gewählten Referenz bis zum endgültigen **Messsystem**, wobei das Resultat jeder **Kalibrierung** vom Resultat der vorhergehenden **Kalibrierung** abhängt. Die **messtechnische Rückführungskette** ist durch die gewählte **Kalibrierhierarchie** definiert.

Das Ergebnis sollte immer auf einen angemessenen Referenzpunkt rückführbar sein und akkreditierte Laboratorien müssen in der Lage sein, dies zu zeigen. Laboratorien können ihre eigene **messtechnische Rückführungskette** zeichnen, indem sie die Dokumentation ihrer Routineverfahren, Geräte und **Kalibriernormale** durcharbeiten. Beispiele für allgemeine **messtechnische Rückführungsketten** finden sich in der ISO 17511 [13]. Der Entwurf des IUPAC Dokuments zum Nachweis der Rückführbarkeit enthält die folgenden sieben erläuterten Beispiele für **messtechnische Rückführungsketten** [20].

- Stoffmengenkonzentration einer Säure in einem Material,
- pH-Wert einer Lösung,
- Massenkonzentration an Ethanol in der Atemluft,
- Zahlenverhältnis von Isotopen eines Elements in einem Material,
- Massenanteil an Glyphosat in einer Agrarchemikalie,
- amount of substance concentration of an acid in a material;
- pH of a solution;
- mass concentration of ethanol in breath;
- number ratio of isotopes of an element in a material;
- mass fraction of glyphosate in an agricultural chemical;
- amount of substance concentration of creatininium in blood plasma;
- mass fraction of protein in grain.

Für die Mehrheit der **measurement results** die Referenz will be a **measurement unit** but in some cases additional metrological references, such as a **measurement procedure**, will also be required. In such cases the references are used in combination.

The ‘unbroken chain of calibrations’ is a **traceability chain** (VIM 2.42). A generic flow chart of **metrological traceability** is shown in Figure 2. The direction of increasing **measurement uncertainty** and the **calibration hierarchy** (VIM 2.40) are illustrated. The **calibration hierarchy** is a sequence of **calibrations** from the chosen reference to the final **measuring system** where the outcome of each **calibration** depends on the outcome of the previous **calibration**. The **traceability chain** is defined by the chosen **calibration hierarchy**.

The result should always be traceable to an appropriate reference point and accredited laboratories must be able to demonstrate this. The laboratory can draw its own **traceability chains** by studying the documentation for its routine procedures, equipment and **calibrators**. Examples of generic **traceability chains** can be found in the standard ISO 17511 [13]. The draft IUPAC document on establishing traceability contains the following seven illustrated examples of **traceability chains** [20]:



- Stoffmengenkonzentration von Creatinin in Blutplasma
- Massenanteil an Protein in Getreide

## 2.1.2 Praktische Realisierung einer Maßeinheit

Im Falle der **metrologischen Rückführbarkeit auf eine Maßeinheit** (VIM 2.43) ist die Referenz die Definition der **Einheit** durch ihre praktische Realisierung. Was bedeutet das in der Praxis? Die Realisierung der Definition einer **Einheit** ist das Verfahren, mit dem die Definition benutzt werden kann, um den **Wert** einer **Größe** (VIM 1.2) derselben **Art** wie die **Einheit** und seine zugehörige **Messunsicherheit** festzulegen. Masse und Stoffmenge sind zwei **Basisgrößen** (VIM 1.4). Ihre korrespondierenden **Basiseinheiten** (VIM 1.10) sind das Kilogramm bzw. das Mol. Das Kilogramm ist definiert als die Masse des Internationalen Kilogrammprototyps. Die Referenzmasse des internationalen Prototyps ist diejenige, die durch das Befolgen eines gut definierten **Messverfahrens** [21] erhalten wird. Die **Maßeinheit**, oder Vielfache von ihr, werden durch kalibrierte Massestücke verkörpert. Die Verkörperung (Realisierung) wird erhalten durch die **Messung** mit einem **Primärmessverfahren** und einem **Messsystem** zur Zuweisung eines **Größenwerts** und einer **Messunsicherheit**.

Das Mol ist definiert als die Stoffmenge, die dieselbe Anzahl an Elementarbestandteilen enthält wie Atome in 0,012 Kilogramm von Kohlenstoff 12 enthalten sind. Wenn das Mol benutzt wird, müssen die Elementarbestandteile spezifiziert sein und können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen, andere Partikel oder spezifizierte Gruppen solcher Partikel sein. Eine übliche Realisierung des Mols erfolgt durch Wägung. Die Stoffmenge  $n$  in einer reinen Probe wird durch die Bestimmung der Masse  $m$  der Probe und Dividieren durch die molare Masse  $M$  gemäß:

$n = m/M$  ermittelt. Dieser Ansatz ist nur dann möglich,

wenn der chemische Bestandteil oder die Bestandteile, spezifiziert in der **Messgröße**, definiert werden können. Wenn das nicht der Fall ist, dann kann die Stoffmenge nicht gemessen werden. In diesen Fällen können andere **Größen**, wie die Masse, die keine zu spezifizierenden Bestandteile benötigen, gewählt werden. Zur Angabe von **Messergebnissen** in der **SI** (VIM 1.16) Einheit Mol würde die Verkörperung der Definition des Mols **Primärnormale** (VIM 5.4) für jede der Millionen von chemischen Verbindungen erfordern. Um dieses Problem zu lösen, hat das Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM) **Messprinzipien** (VIM 2.4) und **Messmethoden** (VIM 2.5) ausgewählt, die das Potential haben, **Größenwerte** in Mol oder seinen **abgeleiteten Einheiten** (VIM 1.11) für solche **Größen** zuzuweisen, die von Materialien getragen werden, die dann primäre Kalibriernormale werden, z.B. **zertifizierte Referenzmaterialien**.

## 2.1.2 Practical realisation of a measurement unit

In the case of **metrological traceability to a measurement unit** (VIM 2.43), the reference is the definition of a **unit** through its practical realisation. What does this mean in practice? The realisation of the definition of a **unit** is the procedure by which the definition may be used to establish the **value**, and associated **measurement uncertainty**, of a **quantity** of the same **kind** (VIM 1.2) as the **unit**. Mass and amount of substance are two **base quantities** (VIM 1.4). They correspond to the **base units** (VIM 1.10) of the kilogram and the mole respectively. The kilogram is defined as the mass of the international prototype of the kilogram. The reference mass of the international prototype is that obtained after following a well defined **measurement procedure** [21]. The **measurement unit**, or multiples of it, are embodied in calibrated weights. The embodiment (realisation) is achieved by **measurement using a primary reference measurement procedure** and a **measuring system** to assign a **quantity value** and a **measurement uncertainty**.

The mole is defined as the amount of substance which contains as many elementary entities as there are atoms in 0.012 kilogram of carbon 12. When the mole is used, the elementary entities must be specified and may be atoms, molecules, ions, electrons, other particles, or specified groups of such particles. A common realisation of the mole is achieved through weighing. The amount of substance  $n$  in a pure sample is measured by determining the mass  $m$  of the sample and dividing by the molar mass  $M$  according to:  $n = m/M$ . This approach is only possible when the chemical entity or entities, specified in a **measurand**, can be defined. If this is not the case then amount of substance cannot be measured. In such cases, other **quantities**, such as mass, which do not need entities to be specified, can be chosen. To report **measurement results** in the **SI** (VIM 1.16) unit mole, the embodiment of the definition of the mole would require a **primary measurement standard** (VIM 5.4) for each of the millions of chemical compounds. To overcome this problem the Consultative Committee for Amount of Substance (CCQM) has selected **measurement principles** (VIM 2.4) and **measurement methods** (VIM 2.5) that have the potential to assign **quantity values** in mole, or its **derived units** (VIM 1.11), for the **quantities** carried by materials which then become primary calibrators, e.g. **certified reference materials**.

### 2.1.3 Weg zur Erreichung metrologischer Rückführbarkeit

Das Erreichen und der Nachweis der **metrologischen Rückführbarkeit** sind in der Chemie oft nicht einfach. Ein Grund dafür ist, dass es unter Umständen mehrere Wege geben kann, das **Messergebnis** für dieselbe **Messgröße** zu erhalten. Zum Beispiel kann die quantitative Analyse von Kupfer in einer Wasserprobe mit verschiedenen Typen spektrometrischer Geräte durchgeführt werden, mit oder ohne Aufschluss, Abtrennungs- oder Aufkonzentrierungsschritten. Zusätzlich bedeutet die Komplexität der zu prüfenden Materialien, dass oft eine umfangreiche Probenvorbereitung und Clean-up-Schritte notwendig sind, was einfache Vergleiche zwischen **Normalen** und Proben schwierig macht.

Das im Schema in der Abbildung 2 gezeigte **Sekundärnormal** (VIM 5.5) dient innerhalb des gegebenen **Referenzmessverfahrens** zur **Kalibrierung** des **Messsystems**. Dieses **Referenzmessverfahren** ist dasjenige, das verwendet wird, um dem **Kalibriernormal**, z.B. einem **ZRM**, das im Labor bei der Analytik von Routineproben verwendet wird, einen Wert zuzuweisen. Die Wahl des **Kalibriernormals** hängt vom **Messverfahren** und vom Zweck, für den die Messung gemacht wird, ab. Die Analytiker müssen den Einfluss des gesamten Messprozesses und ggf. der Probenahme auf die **messtechnische Rückführbarkeit** des **Messergebnisses** bewerten.

Kommerzielle Hersteller können normalerweise verschiedene Materialien für die Herstellung von **Gebrauchsnormalen** (VIM 5.7) für die **Kalibrierung** von Routinemessungen anbieten. Es gibt z.B. Kupferstücke mit angegebener Reinheit und Lösungen mit spezifizierter Stoffmengenkonzentration und Matrixzusammensetzung. Die **Unsicherheit im Wert** des **Normals** beeinflusst direkt die **Messunsicherheit** des Endergebnisses. Deshalb haben Chemiker hier u.U. eine Auswahl.

Nur wenige Standards eignen sich zum **Sekundärnormal** und die Zahl der **Primärnormale** (VIM 5.4) und Primärverfahren ist noch kleiner. Deshalb sind die **Messungen** von Kupfergehalten, die in verschiedenen Laboratorien gemacht werden, rückführbar auf einen festgesetzten Referenzendpunkt über dasselbe primäre **Kalibriernormal** oder Verfahren, obwohl sich der untere Teil der Kette in Abb. 2 unterscheiden wird. Viele **Messungen** des Proteins Transferin in Serum in medizinischen Laboratorien sind rückführbar auf die **SI** Einheit  $\text{g L}^{-1}$  über das **ZRM** ERM<sup>®</sup> DA 470k/IFCC [22]. Das Labor muss die **messtechnische Rückführbarkeit** der Schritte unterhalb der gestrichelten Linie in Abbildung 2 sicher stellen.

**Messtechnische Rückführbarkeit** ist die Eigenschaft eines Ergebnisses. Im allgemeinen Beispiel der Abb. 2 ist das **Messergebnis** der **Größenwert** und seine **Messunsicherheit**, zusammen mit jeder anderen relevanten Information für die Probe.

### 2.1.3 Route to achieving metrological traceability

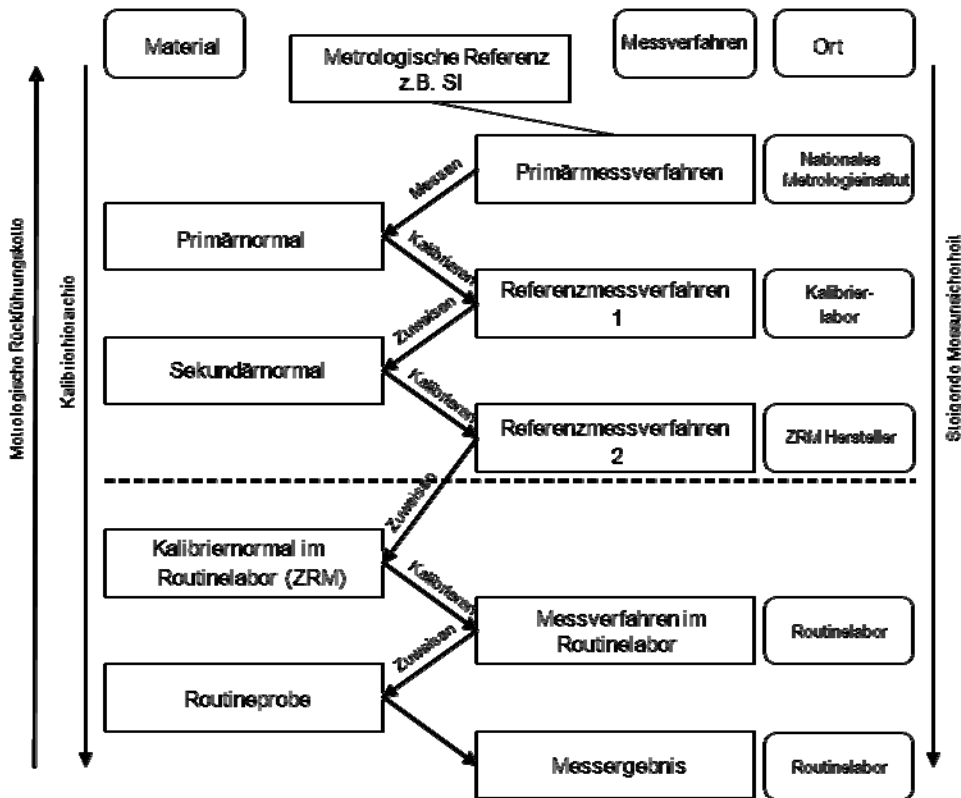
Achieving and demonstrating **metrological traceability** in chemistry is often not straightforward. One reason is that there may be several ways of obtaining the **measurement result** for the same **measurand**. For example, the quantitative analysis of copper in a water sample can be carried out using various types of spectrometric instrumentation, with or without digestion, separation, and pre-concentration steps. In addition, the complexity of test materials means that extensive sample pre-treatment and clean-up is often required which makes straightforward comparisons between **measurement standards** and test samples difficult.

The **secondary measurement standard** (VIM 5.5) shown in the schematic in Figure 2 serves to **calibrate** the **measuring system**, within the given **reference measurement procedure**. This **reference measurement procedure** is the one used to assign a value to the **calibrator**, e.g. a **CRM**, used in the laboratory during the analysis of routine samples. The choice of **calibrator** will depend on the **measurement procedure** and the purpose for which the measurement is being made. Analysts must assess the influence of the entire measurement process, and sampling if appropriate, on the **metrological traceability** of the **measurement result**.

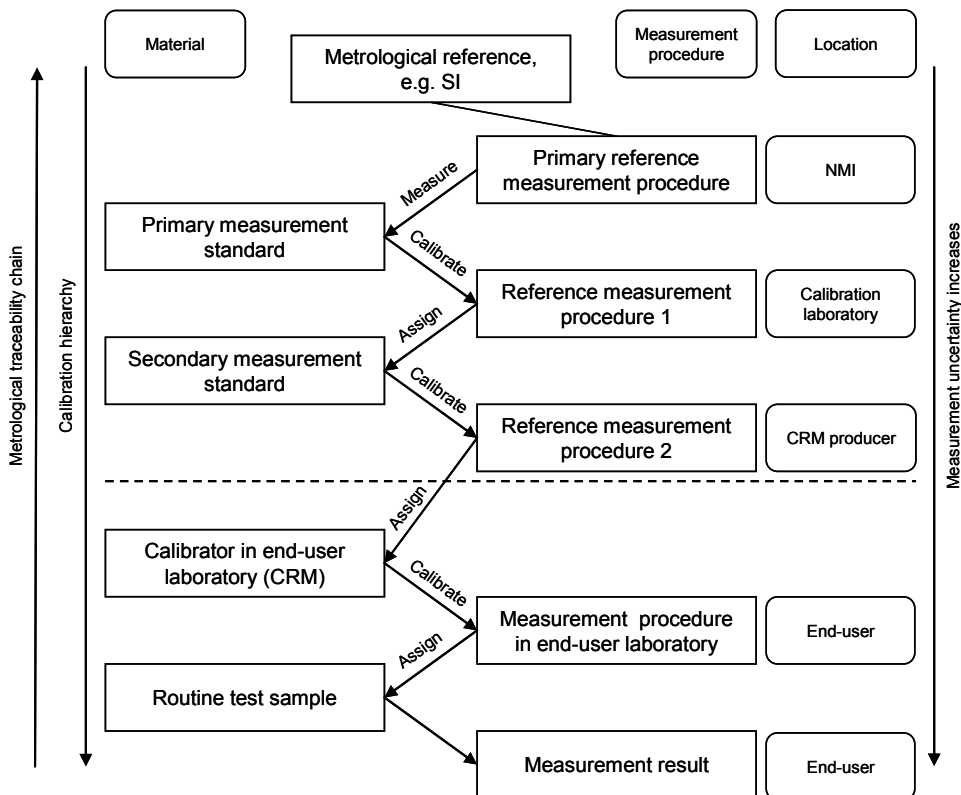
Manufacturers can normally offer various materials for the preparation of **working measurement standards** (VIM 5.7) for **calibration** of routine **measurements**. There are, e.g. pieces of copper metal with stated purity, and solutions with specified amount of substance concentration and matrix composition. The **uncertainty** in the **value** of the **calibrator** will directly influence the **measurement uncertainty** of the final result so here the chemist may have a choice.

Fewer standards qualify as **secondary measurement standards**, and there are an even smaller number of **primary measurement standards** (VIM 5.4) and primary procedures available. So although the lower parts of the chain shown in Figure 2 will differ, **measurements** of the concentration of copper made in different laboratories will be traceable to a stated endpoint reference via the same primary **calibrator** or procedure. Many of the **measurements** of the protein transferin in serum performed in medical laboratories are traceable to the **SI** unit  $\text{g L}^{-1}$  via the **CRM** ERM<sup>®</sup> DA 470k/IFCC [22]. The laboratory has to ensure the **metrological traceability** of the steps shown below the dotted line in Figure 2.

**Metrological traceability** is the property of a result. In the generic example in Figure 2 the **measurement result** is the **quantity value** and its **measurement uncertainty**, together with any other relevant information relating to the sample.



**Abbildung 2** Beispiel für eine allgemeine Rückführungskette. Die Rückführungskette bezieht sich auf das Messergebnis für eine Routineprobe bis zum Referenzpunkt (hier das SI) über eine Sequenz von Kalibrierungen (die Pfeile). Unsicherheiten, die in allen Verfahren und Normalen enthalten sind, pflanzen sich fort bis zum Endergebnis. Die Pfeile links zeigen die Richtung der Rückführungskette (aufwärts) und die Richtung der Kalibrierhierarchie (abwärts). Der Pfeil rechts zeigt an, dass die Messunsicherheit von der metrologischen Referenz bis zum Messergebnis steigt.



**Figure 2** Example of a generic traceability chain. The traceability chain relates the measurement result for a routine test sample to the reference point (here the SI) via a sequence of calibrations (the arrows). Uncertainties, present in all procedures and calibrators, are propagated to the final result. The arrows to the left illustrate the direction of the traceability chain (upwards) and the direction of the calibration hierarchy (downwards). The arrow on the right indicates the measurement uncertainty increasing from the metrological reference to the measurement result.

## 2.1.4 Praktischer Nachweis metrologischer Rückführbarkeit

Beispiele, wie **metrologische Rückführbarkeit** erreicht werden kann, findet man in einer ganzen Anzahl von Leitfäden [17, 20, 23]. Für Routinemessungen sind die meisten Informationen, die das Labor für die Herstellung und den Nachweis der **metrologischen Rückführbarkeit** benötigt, im eigenen Haus verfügbar.

- Definition der **Messgröße**: Enthält die Art der **Größe** (z.B. Massenkonzentration), den Analyten (z.B. Methylquecksilber) und die Proben (z.B. Süßwasser, Molkereiprodukte ...).
- Eine Beschreibung des **Messverfahrens**: Enthält Details aller Schritte, benötigter Geräte und Materialien, des **Messsystems** und eines **Modells** (VIM 2.48), das zeigt, wie das Ergebnis berechnet wird.
- Der **Höchstwert der Messunsicherheit** (VIM 2.34): Die maximale **Unsicherheit**, die akzeptabel ist. Diese hängt von der Anwendung (dem beabsichtigten Gebrauch) ab und idealerweise kennt diese der Kunde, oder er kann sich auf Spezifikationen beziehen. Um geeignete Normale auswählen zu können, muss der **Höchstwert der Messunsicherheit** bekannt sein.
- Referenz: Der Endpunkt der **Rückführungskette**, (z.B. eine **Maßeinheit**, ein Material mit spezifiziertem **Größenwert** oder ein **Messverfahren**).
- **Kalibrierhierarchie** (VIM 2.40): Das Labor kann evtl. wählen zwischen verschiedenen Arbeits-**Kalibriernormalen**, wobei jeder seine eigene, unterschiedliche, **festgelegte Rückführungskette** liefert. Wenn diese Wahl getroffen ist, lässt sich die **Kalibrierhierarchie** anhand der Dokumentation des gewählten **Kalibriernormals** darlegen.
- Nachweis der **metrologischen Rückführbarkeit**: Viele Messungen beinhalten viele **Eingangsgroßen** (VIM 2.50) und **Einflussgrößen** (VIM 2.52). Diese sollten alle **metrologisch rückführbar** sein und die daraus resultierende **Kalibrierhierarchie** daher eine verzweigte Struktur haben. Die **metrologische Rückführbarkeit** aller relevanten **Eingangsgroßen** und **Einflussgrößen** muss durch das Labor über dokumentierte **Kalibrierungen** nachgewiesen werden. Der Aufwand für den Nachweis der **metrologischen Rückführbarkeit** für jede **Größe** sollte ihrem relativen Beitrag zum **Messergebnis** angemessen sein. Alle **Korrekturen** (VIM 2.53), die vor der Präsentation des **Messergebnisses** vorgenommen wurden, müssen auch rückführbar sein, zum Beispiel wenn ein Ergebnis um den **Bias der Messung** (VIM 2.18) korrigiert wird.

## 2.1.4 Practical demonstration of metrological traceability

Examples of how to achieve **metrological traceability** can be found in a number of guides [17, 20, 23]. For routine testing most of the information that the laboratory needs to establish and demonstrate **metrological traceability** is available in-house.

- Definition of the **measurand**: Includes the type of **quantity** (e.g. mass concentration), the analyte (e.g. methyl mercury), and samples (e.g. fresh-water, dairy products ...).
- A description of the **measurement procedure**: Includes details of all steps, equipment and materials required, the **measuring system** and a **model** (VIM 2.48) showing how the result is calculated.
- The **target measurement uncertainty** (VIM 2.34): The maximum **uncertainty** that is acceptable. This depends on the application (the intended use) and, ideally, the customer knows this, or can refer to specifications. In order to choose appropriate references knowledge of the **target measurement uncertainty** is required.
- Reference: The end-point of the **traceability chain**, (e.g. a **measurement unit**, a material with a specified **quantity value** or a **measurement procedure**).
- **Calibration hierarchy** (VIM 2.40): The laboratory can perhaps choose between several working **calibrators**, each one provides its own different, **fixed traceability chain**. Once this choice is made, the **calibration hierarchy** is set out according to the documentation for the **calibrator** of choice.
- Demonstrating **metrological traceability**: Many measurements involve multiple **input quantities** (VIM 2.50) and **influence quantities** (VIM 2.52). These should all be **metrologically traceable** resulting in the **calibration hierarchy** having a branched structure. The **metrological traceability** of all relevant **input quantities** and **influence quantities** must be demonstrated by the laboratory by means of documented **calibrations**. The effort involved in establishing **metrological traceability** for each **quantity** should be commensurate with its relative contribution to the **measurement result**. Any **corrections** (VIM 2.53) applied before presenting the **measurement result** must also be traceable, for example when correcting results for **measurement bias** (VIM 2.18).
- Check that the relevant properties of the **calibrators – quantity values, uncertainties and metrological traceability** – are fit for purpose and fully documented.

- Überprüfen, dass die relevanten Eigenschaften des **Kalibriernormals – Größenwerte, Unsicherheiten und metrologische Rückführbarkeit** – für den Zweck geeignet und vollständig dokumentiert sind.

### 2.1.5 Angemessene Ausrüstung und Grad der Kontrolle

In Kenntnis des **Höchstwerts der Messunsicherheit** (siehe Abschnitt 2.1.4) kann der Chemiker eine **angemessene Ausrüstung und Normale** auswählen. Es ist wichtig, die **Eingangs- und Einflussgrößen** zu identifizieren, die einen signifikanten Effekt auf das **Messergebnis** haben, damit die **Unsicherheit**, die mit der **Messung** dieser **Größen** verbunden ist, in angemessener Weise kontrolliert werden kann. Z.B. gibt es bei der Messung des Volumens einer Flüssigkeit eine Auswahl an verfügbarer Ausrüstung (Messzylinder, Messkolben, Pipette etc.). Die bei der Nutzung dieser Geräte mit dem Volumen verknüpfte **Messunsicherheit** wird sich unterscheiden. Bei der Herstellung eines Reagenzes, bei dem die Konzentration nicht kritisch für das **Messergebnis** ist, kann ein Messzylinder akzeptabel sein. Im Gegensatz dazu hat die Konzentration einer Kalibrierlösung einen direkten Einfluss auf das **Messergebnis**. Deshalb wird ein höherer Grad an **Genauigkeit** (eine kleinere **Messunsicherheit**) des Volumens benötigt. Zusätzlich sind bei der Herstellung einer Kalibrierlösung häufig verschiedene Reinheitsgrade der chemischen Substanzen verfügbar. Für eine bestimmte Anwendung sollte ein angemessener Reinheitsgrad (Qualität) ausgewählt werden. Zum Beispiel sind für die Herstellung von Kalibrierlösungen zur Messung des Massenanteils des Pestizids *p,p'*-DDE in tierischem Fett zwei Materialien verfügbar [23]:

- Eine kommerzielle Chemikalie mit einer angegebenen Reinheit als Massenanteil von > 95%.
- Ein **ZRM** mit zertifizierter Reinheit von  $(99,6 \pm 0,4) \%$  als Massenanteil

Die **Messunsicherheit**, die mit der angegebenen Reinheit der kommerziellen Chemikalie verbunden ist, mag in einem Screening-Experiment ausreichend sein, um den Grad der Kontamination zu bewerten. Das **ZRM** jedoch, das eine kleinere **Messunsicherheit** für seine angegebene Reinheit hat, könnte besser geeignet sein, wenn bestimmt werden soll, ob eine bestimmte Probe den gesetzlichen Grenzwert einhält. Wie oben bereits erwähnt legt das **Kalibriernormal** die **Kalibrierhierarchie** fest, und damit die **Rückführbarkeitskette**.

Als Faustregel sollte die **Messunsicherheit** für die Schritte, die im **Messverfahren** einen signifikanten Effekt auf das Ergebnis haben,  $\leq 1/5$  des **Höchstwerts der Messunsicherheit** des Endergebnisses sein. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, liefern die betrachteten einzelnen Schritte einen vernachlässigbaren Beitrag zur gesamten **Messunsicherheit**.

### 2.1.5 Appropriate equipment and degree of control

Knowing the **target measurement uncertainty** (see section 2.1.4) the chemist can select **appropriate equipment and measurement standards**. It is important to identify the **input and influence quantities** which have a significant effect on the **measurement result** so that the **uncertainty** associated with the **measurement** of these **quantities** can be controlled appropriately. For example, when measuring a volume of liquid there is a choice of apparatus available (measuring cylinder, volumetric flask, pipette, etc.). The **measurement uncertainty** associated with volumes measured using these devices will differ. When preparing a reagent, where the concentration is not critical to the **measurement result**, using a measuring cylinder may be acceptable. In contrast, the concentration of a calibration solution will have a direct influence on the **measurement result** so a higher degree of **accuracy** (smaller **measurement uncertainty**) in volume **measurements** is required. In addition, when preparing a calibration solution different grades of chemical substances are often available. The appropriate grade (quality) should be selected for a particular application. For example, two materials are available for preparation of a calibration solution to measure the mass fraction of pesticide *p,p'*-DDE in animal fat [23]:

- a commercial grade chemical with stated purity expressed as a mass fraction > 95 %;
- a **CRM** with certified purity expressed as a mass fraction of  $(99.6 \pm 0.4) \%$ .

The **measurement uncertainty** associated with the stated purity of the commercial grade chemical may be sufficient in a screening exercise to assess the degree of contamination. However the **CRM**, which has a smaller **measurement uncertainty** associated with the stated purity, may be more appropriate to use if the intention is to determine if a specific test sample complies with a legal limit. As mentioned above, the choice of **calibrator** fixes the **calibration hierarchy**, and thereby the **traceability chain**.

As a rule of thumb the **measurement uncertainty** for those steps in the **measurement procedure** that have a significant effect on the result should be  $\leq 1/5$  of the **target measurement uncertainty** for the final result. When this condition is met the individual steps concerned will make a negligible contribution to the overall **measurement uncertainty**.

Bei der Auswahl der **Normale** sollten die Analysen- und Kalibrierzertifikate unter dem Gesichtspunkt von Akkreditierungen und Anerkennungen der herausgebenden Organisation betrachtet werden. Werte auf dem Zertifikat einer nicht-akkreditierten Einrichtung haben möglicherweise nicht den Grad an **metrologischer Rückführbarkeit**, den ein Endnutzer erwarten würde.

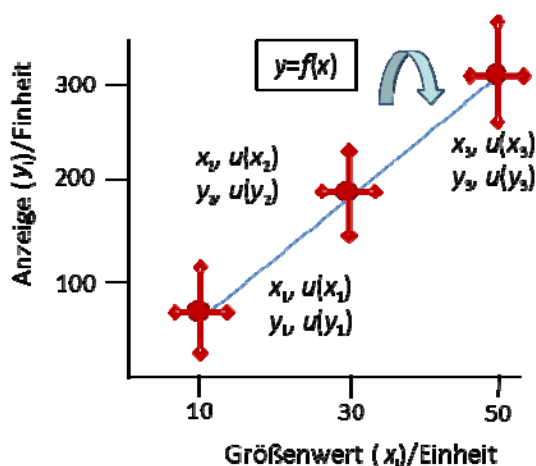
## 2.2 Kalibrierung

Tätigkeit, die unter festgelegten Bedingungen in einem ersten Schritt eine Beziehung zwischen den durch **Normale** zur Verfügung gestellten **Größenwerten** mit ihren **Messunsicherheiten** und den entsprechenden **Anzeigen** mit ihren beigeordneten Messunsicherheiten herstellt und in einem zweiten Schritt diese Information verwendet, um eine Beziehung herzustellen, mit deren Hilfe ein **Messergebnis** aus einer Anzeige erhalten wird (VIM 2.39)

**Kalibrierung** wird in der chemischen Analytik häufig verbunden mit der Kalibrierung eines **Messgeräts** oder eines **Messsystems**. Typische Merkmale:

- sie beinhalten chromatographische und/oder spektrometrische Ausrüstung,
- sie benötigen eine häufige (tägliche, wöchentliche, monatliche) **Kalibrierung**,
- die **Anzeige**, d.h. das Signal des Geräts oder Systems, korrespondiert zu einer anderen **Größe** als die zu messende, z.B. eine elektrische Ladung oder ein Potential, anstatt der Stoffmengenkonzentration oder des Massenanteils.

Die Definition von **Kalibrierung** in VIM 3 ist zweigeteilt. Abbildung 3 zeigt den ersten Teil als **Kalibrierdiagramm** (VIM 4.30).



**Abbildung 3** Schema des ersten Abschnitts der Definition der Kalibrierung. Anzeigen ('Signale'  $y_i$ ) des Normals (Kalibriernormals) mit den Größenwerten  $x_i$  ergeben eine Beziehung (die Funktion)  $y = f(x)$ . Die vertikalen und horizontalen Pfeile zeigen die Standardunsicherheiten der Anzeigen- bzw. Größenwerte (nicht maßstabsgerecht).

When selecting **measurement standards**, certificates of analysis and calibration certificates should be considered in the light of the accreditations or approvals held by the issuing body. Values given on a certificate from a non-accredited facility may not have the degree of **metrological traceability** that the end-user would anticipate.

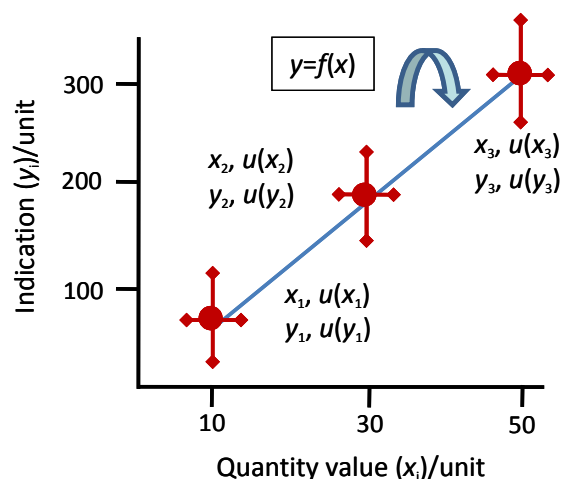
## 2.2 Calibration

operation that, under specified conditions, in a first step, establishes a relation between the **quantity values** with **measurement uncertainties** provided by **measurement standards** and corresponding **indications** with associated measurement uncertainties and, in a second step, uses this information to establish a relation for obtaining a **measurement result** from an indication (VIM 2.39)

**Calibration** in chemical analysis is frequently associated with calibrating a **measuring instrument** or **measuring system**. Typical features of these are:

- they contain chromatographic and/or spectrometric equipment;
- they need frequent (daily, weekly, monthly) **calibration**;
- the **indication**, i.e. the signal from the instrument or system, corresponds to a **quantity** other than that intended to be measured, e.g. an electric charge or potential, rather than amount of substance concentration or mass fraction.

The VIM 3 definition of **calibration** is divided into two parts, Figure 3 illustrates the first part as a **calibration diagram** (VIM 4.30).

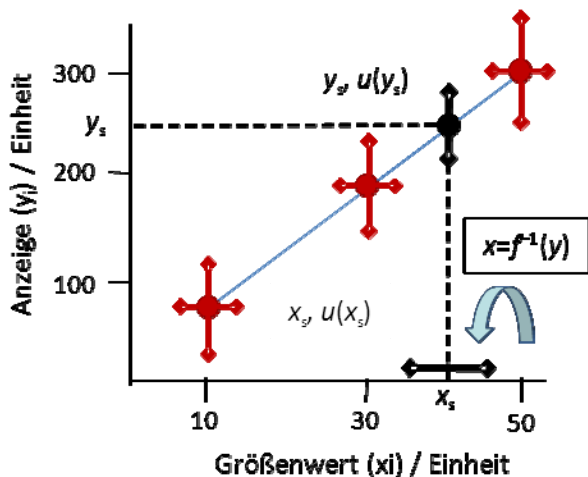


**Figure 3** Schematic of the first clause of the definition of calibration. Indications ('signals'  $y_i$ ) from measurement standards (calibrators) with quantity values  $x_i$  give the relation (the function)  $y = f(x)$ . The vertical and horizontal arrows indicate the standard uncertainties of the indication and quantity values respectively (these are not to scale).

In einem Kalibrierexperiment stellt ein Chemiker typischerweise einen Satz von Kalibrierlösungen (auch ‚Kalibriernormale‘, ‚Standardlösungen‘ oder ‚Gebrauchsnormale‘ (VIM 5.7) genannt) her, d.h. einen Satz von **Normalen**. Bei der Messung bewirkt jedes dieser **Normalen** eine **Anzeige** („Signal“, „Response“). Die Beziehung  $y = f(x)$  zwischen der **Anzeige** und dem korrespondierenden **Größenwert** wird **Kalibrierkurve** (VIM 4.31) genannt. Die **Unsicherheit** der **Kalibrierung** enthält Beiträge der **Unsicherheit** der **Normalen**, Variationen in der **Anzeige** und Einschränkungen im mathematischen Modell bei der Aufstellung der Beziehung  $y = f(x)$ .

Der Chemiker analysiert dann eine unbekannte Probe und nutzt die **Anzeige** ( $y_s$ ) um den korrespondierenden **Größenwert** ( $x_s$ ) aus der **Kalibrierkurve** zu berechnen, indem er die Funktion  $w = f^{-1}(y)$  verwendet. Dieser zweite Teil der Definition ist im **Kalibrierdiagramm** in Abbildung 4 gezeigt. Wenn zum Beispiel,  $f(x)$  definiert ist als  $y = a + bx$ , wobei  $b$  die Steigung der Kurve und  $a$  ihr Y-Achsenabschnitt an der Stelle  $x = 0$ , dann ist  $f^{-1}(y)$  gleich  $x = (y - a)/b$ .

Die **Unsicherheiten** der **Anzeige**, der **Kalibrierung** und anderer **Korrekturen** (VIM 2.53) tragen zu der **Unsicherheit** des **Messergebnisses** bei.



**Abbildung 4** Dieses schematische Kalibrierdiagramm zeigt den zweiten Abschnitt der Definition der Kalibrierung. Die Anzeige („Signal“  $y_s$ ) einer Probe korrespondiert mit einem Größenwert  $x_s$ . Die vertikalen und horizontalen Pfeile zeigen die Standardunsicherheiten der Anzeigen bzw. Größenwerte.

## 2.3 Messgerätedrift

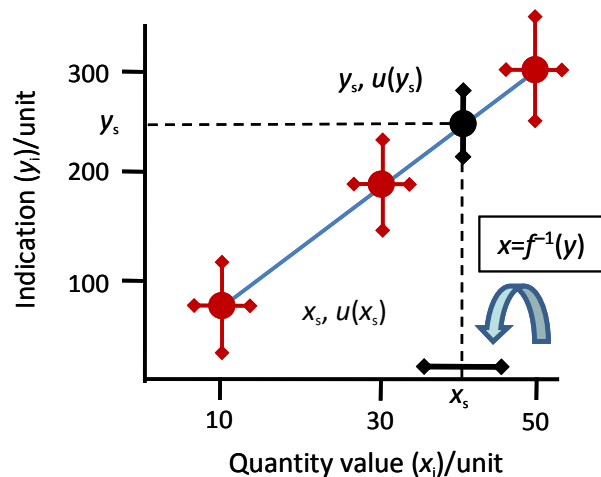
kontinuierliche oder schrittweise zeitliche Änderung in der **Anzeige** aufgrund von Änderungen in den metrologischen Eigenschaften eines **Messgeräts** (VIM 4.21)

Die **Messgerätedrift** ist die graduelle Änderung der **Anzeige** eines Messgeräts über die Zeit (in beiden Richtungen). Die Drift wirkt sich auf die Richtigkeit der Ergebnisse aus, wenn sich die richtigen Kalibrierparameter zwischen dem Zeitpunkt der Kalibrierung des Geräts und dem Zeitpunkt der Probenana-

In a calibration experiment, the chemist typically prepares a set of calibration solutions (also known as, ‚calibrators‘, ‚standard solutions‘ or ‚working standards‘ (VIM 5.7)), i.e. a set of **measurement standards**. When measured, each of them gives rise to an **indication** („signal“, „response“). The relation  $y = f(x)$  between the **indication** and the corresponding **quantity value** is called a **calibration curve** (VIM 4.31). The **uncertainty** of the **calibration** will include contributions from the **uncertainty** of the **measurement standards**, variation in **indications**, and limitations in the mathematical model when establishing the relation  $y = f(x)$ .

The chemist then analyses the unknown sample and uses the **indication** ( $y_s$ ) to calculate a corresponding **quantity value** ( $x_s$ ) from the **calibration curve** using the function  $x = f^{-1}(y)$ . This second part of the definition is illustrated in the **calibration diagram** shown in Figure 4. If, for example,  $f(x)$  is defined as  $y = a + bx$ , where  $b$  is the gradient of the curve and  $a$  is the  $y$ -axis intercept when  $x = 0$ , then  $f^{-1}(y)$  is  $x = (y - a)/b$ .

The **uncertainties** of the **indication**, the **calibration**, and of other **corrections** (VIM 2.53), contribute to the **uncertainty** of the **measurement result**.



**Figure 4** Schematic calibration diagram illustrating the second clause of the definition of calibration. The indication („signal“  $y_s$ ) from a sample corresponds to a quantity value  $x_s$ . The vertical and horizontal arrows indicate the standard uncertainty of the indication and of the quantity value respectively.

## 2.3 Instrumental drift

continuous incremental change over time in **indication**, due to changes in metrological properties of a **measuring instrument** (VIM 4.21)

**Instrumental drift** is the gradual change over time (in either direction) in the **indication** provided by an instrument. Drift will affect the **trueness** of results if the true calibration parameters have changed between the time the instrument was calibrated and the time test samples are analysed. The extent to

lyse verändert haben. Das Ausmaß der Drift einer **Anzeige** bestimmt daher die Häufigkeit der Rekalibrierung eines Messgeräts. In der Analytischen Chemie kann ein ‚Driftkorrekturstandard‘ mit einem bekannten **Größenwert** regelmäßig gemessen werden, um den Status der **Kalibrierung** eines Messgeräts zu überwachen und zu bestimmen, ob eine Anpassung der Konfiguration des Messgeräts oder eine Rekalibrierung notwendig ist.

## 2.4 Normal

Realisierung der Definition einer **Größe**, mit angegebene**m Größenwert** und beigeordneter **Messunsicherheit**, benutzt als Referenz (VIM 5.1)

Ein kommerzielles Labor überwacht regelmäßig den Gehalt an Cadmium in Trinkwasser. Die Gesetzgebung hat festgelegt, dass die zu messende **Größe** die Massenkonzentration sein sollte. Für die **Kalibrierung** des Messgeräts nutzt das Labor ein **zertifiziertes Referenzmaterial (ZRM)** (VIM 5.14), für das laut Zertifikat der Wert für die Massenkonzentration an Cadmium  $(1005 \pm 3) \text{ mg L}^{-1}$  ist. In diesem Falle ist der **Größenwert**  $1005 \text{ mg L}^{-1}$  und der Wert der **Messunsicherheit** beträgt  $3 \text{ mg L}^{-1}$ . Das **ZRM** ist ein Beispiel eines **Normals**.

**Normale** werden in allen wissenschaftlichen Bereichen verwendet. **Maßverkörperungen** (VIM 3.6), z.B. ein Messkolben, **zertifizierte Referenzmaterialien** und ein **Messsystem** können als **Normal** fungieren. Wenn Analytiker von **Kalibriernormal** oder Kalibrierlösung sprechen, meinen Sie einfach ein in der **Kalibrierung** verwendetes **Normal**.

### 2.4.1 Eine Hierarchie von Normalen

Für Eigenschaften und Anwendungen von **Normalen** werden viele Benennungen verwendet. Abbildung 5 zeigt die Beziehungen zwischen den Typen von **Normalen**.

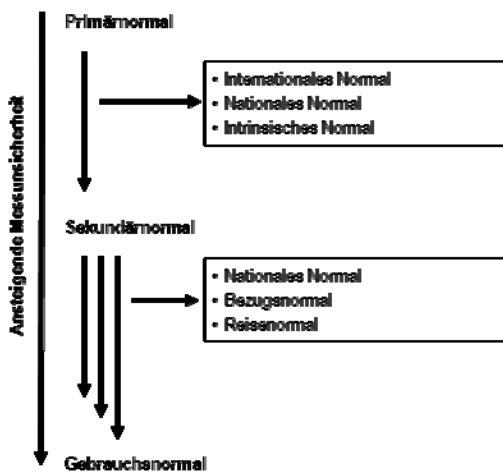


Abbildung 5 Hierarchie von Normalen

which an **indication** drifts therefore determines the required frequency of recalibration of the instrument. In analytical chemistry, a ‘drift correction standard’ with a known **quantity value** can be measured regularly to monitor the state of **calibration** of an instrument and determine whether adjustment to the configuration of the instrument or recalibration is required.

## 2.4 Measurement standard

realization of the definition of a given **quantity**, with stated **quantity value** and associated **measurement uncertainty**, used as a reference (VIM 5.1)

A commercial laboratory regularly monitors the level of cadmium in drinking water. Legislation has specified that the **quantity** measured should be the mass concentration. For instrument **calibration** the laboratory uses a **certified reference material (CRM)** (VIM 5.14) for which, according to the certificate, the value of the mass concentration of cadmium is  $(1005 \pm 3) \text{ mg L}^{-1}$ . In this case the **quantity value** is  $1005 \text{ mg L}^{-1}$  and the value of the **measurement uncertainty** is  $3 \text{ mg L}^{-1}$ . The **CRM** is an example of a **measurement standard**.

**Measurement standards** are used in all scientific areas. **Material measures** (VIM 3.6), e.g. volumetric flasks and **certified reference materials**, and a **measuring system** can function as **measurement standards**. When analytical scientists talk about **calibrators** or calibrants they simply mean **measurement standards** used in **calibration**.

### 2.4.1 A hierarchy of measurement standards

Various terms are used to indicate properties or uses of **measurement standards**. Figure 5 shows the relationship between the types of **standard**.

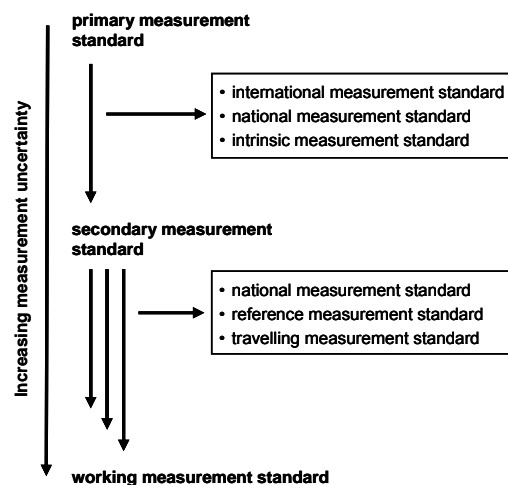


Figure 5 Illustration of hierarchy of measurement standards.



Das 'Vienna Standard Mean Ocean Water' (VSMOW2) ist ein **Internationales Normal** (VIM 5.2) für differentielle **Messungen** der Verhältnisse stabiler Isotope verwendet. Viele Metrologieinstitute besitzen einen Kilogramm-Prototyp, der als **Nationales Normal** (VIM 5.3) für die Masse dient. Der internationale Kilogramm-Prototyp ist das **Primärnormal** (VIM 5.4). Gemäß VIM 3 kann ein Chemiker durch genaues Wägen und Lösen von Glukose bekannter Reinheit in ein bekanntes Volumen ein **Primärnormal** in der Form einer Lösung bekannter Konzentration herstellen.

Sowohl die oben genannten Normale und **Sekundärnormale** (VIM 5.5) als auch **Bezugsnormale** (VIM 5.6) werden von den Herstellern von **Referenzmaterialien** (VIM 5.13), Geräteherstellern und Referenzlaboratorien benötigt. Laboratorien verwenden für Routineanwendungen zusätzlich **Gebrauchsnormale** (VIM 5.7) um ihr **Messsystem** zu überprüfen.

Zwei andere Typen von **Normalen** sind noch in Abbildung 5 aufgeführt. Ein **intrinsisches Normal** (VIM 5.10) ist ein **Normal**, das auf inhärenten physikalischen Konstanten oder inhärenten physikalischen Eigenschaften basiert. Zum Beispiel ist der Tripelpunkt einer Wasserzelle ein **intrinsisches Normal** für die thermodynamische Temperatur. Ein **Reisenormal** (VIM 5.8) ist einfach ein **Normal** für den Transport zwischen verschiedenen Orten.

## 2.5 Kalibriernormal

bei der **Kalibrierung** verwendetes **Normal** (VIM 5.12)

Analytische Chemiker verwenden die Begriffe **Kalibriernormal** oder Standard, wenn Sie sich auf ein in der **Kalibrierung** verwendetes **Normal** beziehen. Viele Messungen werden mit **Messgeräten** und **-systemen** gemacht, die eine regelmäßige **Kalibrierung** benötigen. Es ist daher ein integraler Bestandteil der täglichen Arbeit von Chemikern, solche Arten von **Normalen** herzustellen und/oder zu warten.

**Normale** werden für verschiedene Zwecke hergestellt und benutzt. Es gibt eine Anzahl von Dokumenten, die eine Anleitung zur Auswahl geeigneter **Normale** bieten, z.B. Lit. 24. Nicht alle Materialien, die von Lieferanten und Herstellern als **Normale** beschrieben werden, können für die **Kalibrierung** verwendet werden. Nutzer müssen Vorsicht walten lassen, wenn sie 'Standards' kaufen, weil der Hersteller die Anforderungen ggf. anders als in VIM 3 interpretiert.

Viele Routine-**Messsysteme** sind so gestaltet, dass Proben ohne Isolierung oder Aufkonzentrierung des Analyten verarbeitet werden. In diesen Fällen ist es auch notwendig zu zeigen, dass das Kalibriernormal sich in derselben Weise verhält wie die Routineproben.

The 'Vienna Standard Mean Ocean Water' (VSMOW2) is an **international measurement standard** (VIM 5.2) for differential stable isotope **measurements**. Many metrology institutes have a kilogram prototype serving as a **national measurement standard** (VIM 5.3) for mass. The international prototype of the kilogram is a **primary measurement standard** (VIM 5.4). According to VIM 3, by accurately weighing and dissolving glucose of known purity to a known volume, a chemist can prepare a **primary standard** in the form of a solution of known concentration.

The standards mentioned above and **secondary measurement standards** (VIM 5.5) as well as other **reference measurement standards** (VIM 5.6) are needed by producers of **reference materials** (VIM 5.13), instrument manufacturers and reference laboratories. In addition, for routine applications laboratories may use **working standards** (VIM 5.7) to check **measuring systems**.

Two other types of **measurement standard** are shown in Figure 5. An **intrinsic measurement standard** (VIM 5.10) is a **measurement standard** based on an inherent physical constant or inherent physical property. For example, the triple point of water cell is an **intrinsic standard** of thermodynamic temperature. A **travelling measurement standard** (VIM 5.8) is simply a **measurement standard** intended for transport between locations.

## 2.5 Calibrator

**measurement standard** used in **calibration** (VIM 5.12)

Analytical chemists frequently use the term calibrant, **calibrator** or standard when referring to **measurement standards** used in **calibration**. Many **measurements** are made using **measuring instruments** and **systems** that require regular **calibration**. An inherent part of the daily work for the chemist is, therefore, preparation and/or maintenance of this type of **measurement standard**.

**Measurement standards** are produced and used for different purposes. There are a number of documents which provide guidelines on choosing appropriate **measurement standards**, for example reference 24. Not all materials described by suppliers and producers as **measurement standards** can be used for **calibration**. The user needs to exercise caution when purchasing 'standards' as the producer may not interpret the requirements in the same way as in VIM 3.

Many routine **measuring systems** are designed to handle samples, without isolation or pre-concentration of the analyte. In such cases it is also necessary to demonstrate that the **calibrator** behaves in the same way as the routine samples.

Dies wird getan, wenn der Hersteller oder der Nutzer die **Austauschbarkeit eines Referenzmaterials** (siehe Abschnitt 2.6) untersuchen.

Nachstehend einige Beispiele von Materialien, die von Chemikern häufig zur **Kalibrierung** verwendet werden.

- Materialien, produziert von einem Hersteller und für die **Kalibrierung** oder **Verifizierung** eines kommerziellen **Messsystems** vorgesehen, z.B. ein **Gebrauchsnorm** (VIM 5.7) mit zugewiesenem **Größenwert** und **Messunsicherheit** für die Stoffmengenkonzentration von Glukose in Humanserum, geliefert als Teil eines medizinischen Geräts zur *in-vitro*-Diagnostik.
- **Referenzmaterialien** (VIM 5.13) und **zertifizierte Referenzmaterialien** (ZRM) (VIM 5.14).
- Von einer maßgebenden Institution hergestellte Materialien, z.B.: nach einem nationalen oder internationalen Arzneibuch, die für den Gebrauch in einem begrenzten, festgesetzten Bereich vorgesehen sind.
- Von einem Labor selbst produzierte und charakterisierte Materialien, z.B. wenn keine kommerziellen Produkte verfügbar sind.

Aus praktischen Gründen sollten Materialien, die als **Kalibriernorm** verwendet werden, eine Angabe über die **Messunsicherheit** und die **metrologische Rückführbarkeit** haben.

### 2.5.1. Prüfen Sie die ‚vorgesehene Verwendung‘!

Inhalt und Layout von Dokumenten, die mit **Referenzmaterialien** (VIM 5.13) geliefert werden, unterscheiden sich beträchtlich. Die Überschriften werden ggf. angepasst, um die Anforderungen eines bestimmten Sektors zu erfüllen. Es ist nicht immer klar für den Benutzer, ob das Material für die **Kalibrierung** verwendet werden kann.

Eine Beschreibung der ‚vorgesehenen Verwendung‘ ist ein essentieller Teil des Zertifikats eines **ZRM** [25]. Der Hauptzweck, für den das **ZRM** vom Hersteller herausgegeben wurde, sollte genannt sein. Viele Materialien werden nicht als **zertifizierte Referenzmaterialien** beschrieben, sind aber dennoch als **Kalibriernorm** geeignet. Prüfen Sie die Dokumentation und Ihren eigenen Bedarf, z.B. gilt im Falle medizinischer Laboratorien die *In-Vitro-Diagnostik-Richtlinie* 98/79/EC [14].

Manche Materialien könnten sehr gut als **Kalibriernorm** geeignet sein, aber die Absicht des Herstellers des Materials oder des Herstellers des Messsystems ist, z.B. aufgrund gesetzlicher Einschränkungen, eine andere. Zum Beispiel wird ein Hersteller eines **Messsystems** nur dann die Verantwortung übernehmen, wenn das vorgeschriebene **Kalibriernorm** verwendet wird. Das Labor möchte jedoch ggf. die Ergebnisse mit einem anderen **Normal** überprüfen, und deshalb, z.B. für eine angemessene

This is done when the manufacturer or the user investigates the **commutability of a reference material** (see section 2.6).

Below are some examples of materials frequently used by chemists when carrying out **calibration**.

- Materials produced by manufacturers and intended to be used for **calibration** or **verification** of a commercial **measuring system**, e.g. a **working measurement standard** (VIM 5.7) with assigned **quantity value** and **measurement uncertainty** for amount of substance concentration of glucose in human serum, supplied as part of an *in vitro* diagnostic medical device.
- **Reference materials** (VIM 5.13) and **certified reference materials (CRM)** (VIM 5.14).
- Materials produced by authoritative bodies, e.g. a national or international pharmacopoeia, and intended to be used within a limited specified scope.
- Materials produced and characterised by the laboratory in-house, e.g. in the absence of commercial products.

For practical purposes materials used as **calibrators** should have a statement of **measurement uncertainty** and **metrological traceability**.

### 2.5.1. Check the ‘intended use’!

The content and layout of the documentation supplied with **reference materials** (VIM 5.13) shows considerable variability. The headings may be adapted to meet the requirements of a particular sector. It is not always obvious to the user if the material can be used for **calibration**.

A description of the ‘intended use’ is an essential part of the certificate for a **CRM** [25]. The primary purpose for which a **CRM** is issued by the producer should be stated. Many materials are not described as **certified reference materials** but still qualify as **calibrators**. Check the documentation and your own needs, e.g. in the case of medical laboratories the *In Vitro* Diagnostics Directive 98/79/EC applies [14].

Some materials could very well qualify as **calibrators** but the intention of the manufacturer of the material and/or measuring system is different, e.g. due to legislative restrictions. For instance, the manufacturer of a **measuring system** will only take responsibility if the prescribed **calibrator** is used. The laboratory may, however, wish to check the results by using other **measurement standards**, and therefore be looking, e.g. for an appropriate ‘trueness control’ to check for **measurement bias** (VIM 2.18) during **verification**.

„Kontrolle der Richtigkeit“, den **Bias der Messung** (VIM 2.18) im Rahmen einer **Verifizierung** überprüfen.

Nachfolgend aufgeführt sind drei Beispiele für Angaben über den beabsichtigten Gebrauch aus Zertifikaten.

- „Der Einsatzschwerpunkt dieses Materials ist die Überprüfung der **Kalibrierung** eines automatischen Dichtemessgeräts, das in der Industrie verwendet wird, um den Alkoholgehalt zu bestimmen...“
- „Das Material ist in erster Linie gedacht zur **Kalibrierung** von Serum-basierten Proteinstandards und Kontrollprodukten von Organisationen, die solche Präparate für die Quantifizierung von C-reaktiven Proteinen durch Immunoassays anbieten.“
- „Das Material ist in erster Linie gedacht für die **Kontrolle** der Leistungsfähigkeit des IFCC Referenzverfahrens ... . Wenn das Material bei einer bestimmten Untersuchung als **Kalibriernormal** verwendet wird, sollte die Austauschbarkeit für die betreffende Untersuchung verifiziert werden.“

## 2.6 Austauschbarkeit eines Referenzmaterials

Eigenschaft eines **Referenzmaterials**, nachgewiesen durch das Ausmaß der Übereinstimmung von **Messergebnissen** für eine angegebene **Größe** dieses Materials, erhalten durch zwei vorgegebene **Messverfahren**, und der Beziehung zwischen den Messergebnissen für andere spezifizierte Materialien (VIM 5.15)

Der Wortlaut der Definition ist etwas verschieden von dem, der in einigen ISO Normen und Richtlinien erscheint, aber das Prinzip ist dasselbe. Wie bereits in Abschnitt 2.5 erwähnt, ist es wichtig zu prüfen, dass das **Referenzmaterial** (VIM 5.13), das zum Kalibrieren ausgewählt wurde, sich in derselben Weise verhält wie die Proben. Dies wird **Austauschbarkeit eines Referenzmaterials** genannt. Die Austauschbarkeit ist besonders wichtig, wo die Methoden sehr empfindlich gegenüber der Probenmatrix oder der ‚physikalischen Form‘ des interessierenden Analyten sind.

In solchen Fällen ist die **Kalibrierung** mit genau passenden Materialien essentiell für genaue **Messergebnisse**. Die **Austauschbarkeit von Referenzmaterialien** ist auch dort von Bedeutung, wo das **Messverfahren** vom Analytiker nicht modifiziert werden kann, das verfügbare **Referenzmaterial** aber die Probenmatrix nicht simuliert. Medizinische Laboratorien stoßen ggf. auf dieses Problem, wenn sie Analyser mit **Kalibriernormalen** verwenden, die vom Hersteller geliefert werden.

Below are three examples of statements from certificates, indicating their intended use.

- ‘The primary use of this material is for checking the **calibration** of automatic density meters used in industry to determine alcoholic strength ...’.
- ‘The material is primarily intended to be used to **calibrate** serum-based protein standards and control products of organisations which offer such preparations for the quantification of C-reactive protein by immunoassay.’
- ‘The material is primarily intended to be used to **control** the performance of the IFCC reference procedure ... . When the material is used as a **calibrator** in a particular assay, the commutability should be verified for the assay concerned.’

## 2.6 Commutability of a reference material

property of a **reference material**, demonstrated by the closeness of agreement between the relation among the **measurement results** for a stated **quantity** in this material, obtained according to two given **measurement procedures**, and the relation obtained among the measurement results for other specified materials (VIM 5.15)

The wording of the definition is slightly different from ones that appear in some ISO Standards and Guides but the principle is the same. As mentioned in section 2.5 it is important to check that the **reference material** (VIM 5.13) chosen as a calibrant behaves in the same way as the samples. This is termed the **commutability of a reference material**. Commutability is of particular concern where methods are very sensitive to the sample matrix or ‘physical form’ of the analyte of interest.

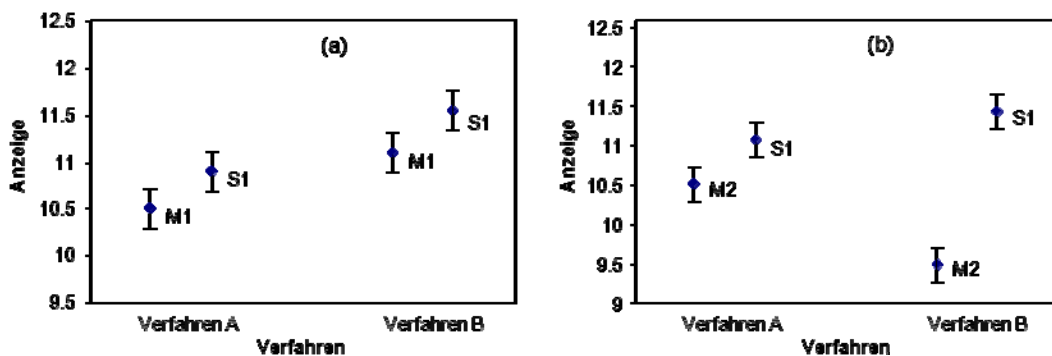
In such cases **calibration** with closely matching materials is essential for accurate **measurement results**. **Commutability of reference materials** is also of concern where the **measurement procedure** cannot be modified by the analyst but the **reference materials** available do not simulate the sample matrix. Medical laboratories may encounter this problem when using analysers with **calibrators** supplied by the manufacturer.

Die in der Definition erwähnten ‚anderen spezifizierten Materialien‘ sind gewöhnlich Proben, die in einem Labor routinemäßig analysiert werden.

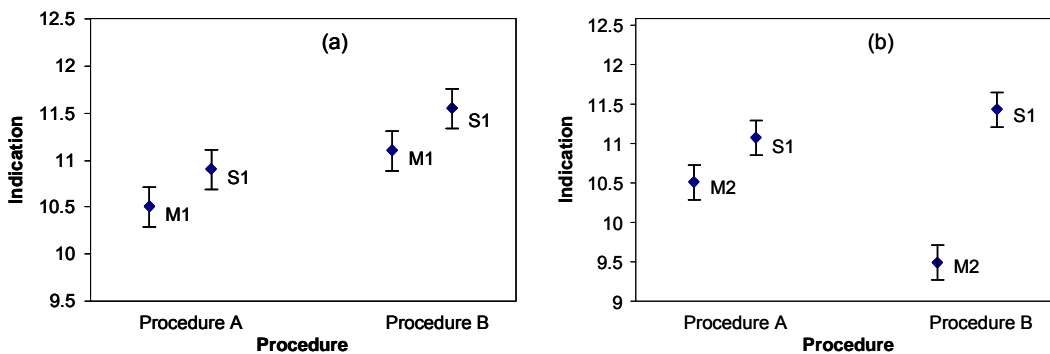
Das Konzept der Austauschbarkeit wird am besten wie in Abbildung 6 graphisch gezeigt. Abbildung 6(a) beschreibt einen Fall, in dem das **Referenzmaterial** M1 austauschbar ist, wohingegen das **Referenzmaterial** in Abbildung 6(b) nicht austauschbar ist. M1, M2 und S1 repräsentieren die **Anzeige** für die **Referenzmaterialien** M1 und M2, bzw. die Probe S1. Die **Anzeige** kann ein Signal eines Instruments oder ein bestimmter **Größenwert** sein.

The ‘other specified materials’ mentioned in the definition are usually samples analysed routinely in a laboratory.

The concept of commutability is best described diagrammatically as shown in Figure 6. Figure 6(a) illustrates a case where the **reference material** M1 is commutable whereas in Figure 6(b) the **reference material** M2 is not commutable. M1, M2 and S1 represent the **indication** for the **reference materials** M1 and M2 and the sample S1, respectively. The **indication** may be an instrument signal or a particular **quantity value**



**Abbildung 6** Schema zur Veranschaulichung der Austauschbarkeit eines Referenzmaterials. Die Messergebnisse und ihre zugehörigen Vertrauensbereiche werden gezeigt. Im Fall (a) wird das Referenzmaterial als austauschbar betrachtet – die Beziehung zwischen der Anzeige, die für das Referenzmaterial (M1) erhalten wird und der Anzeige für die Probe (S1) ist unabhängig vom Messverfahren. Im Fall (b) ist das Referenzmaterial nicht austauschbar – die Beziehung zwischen der Anzeige, die für das Referenzmaterial (M2) erhalten wird und der Anzeige für die Probe (S1) ist für die beiden Messverfahren verschieden.



**Figure 6** Schematic to illustrate the commutability of a reference material, showing the measurement results and their associated confidence intervals. In case (a) the reference material is considered to be commutable – the relation between the indication obtained for the reference material (M1) and the indication obtained for the sample (S1) is independent of the measurement procedure. In case (b) the reference material is not commutable – the relation between the indication obtained for the reference material (M2) and the indication obtained for the sample (S1) is different for the two measurement procedures.

## 3.0. Messunsicherheit

Dieses Kapitel beschreibt die Terminologie im Zusammenhang mit der Messunsicherheit. Der ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), beschreibt die Prinzipien der Messunsicherheitsberechnungen [26]. Weitere Information darüber, wie Messunsicherheiten berechnet werden können finden sich auch im EURACHEM/CITAC Guide on quantifying uncertainty in analytical measurement [27].

### 3.1 Messunsicherheit

nichtnegativer Parameter, der die Streuung der **Werte** kennzeichnet, die der **Messgröße** auf der Grundlage der benutzten Information beigeordnet ist (VIM 2.26)

Die **Messunsicherheit** liefert eine quantitative Angabe der Qualität eines **Messergebnisses**. Ein Synonym ist *Unsicherheit*.

Diese Definition gibt die Tatsache wider, dass Parameter, die zur Beschreibung der Streuung von Verteilungen benutzt werden, z.B. Standardabweichungen, gewöhnlich positiv sind. Die Aussage ‚auf der Grundlage der benutzten Information‘ erläutert, warum es notwendig ist, zu erklären, was in die Abschätzung der **Messunsicherheit** einbezogen wurde. Dies bedeutet nicht, dass wir auswählen können, was einbezogen wird und was nicht berücksichtigt werden soll. Es gibt viele Ansätze zur Abschätzung der **Messunsicherheit**. Diese sind in [27, 28, 29] beschrieben.

**Messungen** bestehen aus vielen Schritten und erfordern verschiedene Ausrüstungsgegenstände. Zum Beispiel kann die Berechnung des **Messergebnisses** die Konzentrationen von Reagenzien beinhalten und die Werte von **Messgeräten**, **Kalibriernormalen** und **Referenzmaterialien** (VIM 5.13). Alles diese Werte haben eine gewisse **Unsicherheit**, und ihre **Unsicherheiten** machen das berechnete Ergebnis unsicher. Unbekannte Eigenschaften der Probe selbst, wie mögliche Störsubstanzen, Matrixeffekte und Einflüsse auf die Wiederfindung des Analyten, und auch die ausgeführten, manuellen Arbeitsschritte, tragen zu der **Messunsicherheit** bei. Dies bedeutet, dass es für ein bestimmtes, berechnetes Ergebnis nicht nur einen, sondern einen ganzen Bereich von **wahren Werten der Größe** (VIM 2.11) gibt, die vernünftigerweise den **Messwert** hervorgerufen haben könnten. Die **Messunsicherheit**, wie sie in VIM 3 definiert ist, ist ein Parameter wie eine Standardabweichung oder ein Vertrauensintervall, der die Streuung der möglichen Werte beschreibt.

## 3.0. Measurement uncertainty

This chapter describes the terminology relating to measurement uncertainty. ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM), describes the principles of uncertainty evaluation [26]. Further information on how to evaluate measurement uncertainty can also be found in the Eurachem/CITAC Guide on quantifying uncertainty in analytical measurement [27].

### 3.1 Measurement uncertainty

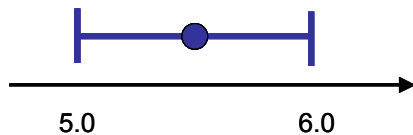
non-negative parameter characterizing the dispersion of the **quantity values** being attributed to a **measurand**, based on the information used (VIM 2.26)

**Measurement uncertainty** provides a quantitative indication of the quality of a **measurement result**. Synonyms are *‘uncertainty’* and *‘uncertainty of measurement’*.

This definition expresses the fact that parameters used to describe the dispersion of distributions, e.g. standard deviations, are usually positive. The statement, ‘based on the information used’, explains why it is necessary to declare what is included in the estimate of **measurement uncertainty**. This does not mean we can choose what to include and what to leave out. There are many approaches to evaluating **measurement uncertainty** and these are described in the literature [27, 28, 29].

**Measurements** consist of many steps and require various items of equipment. For example, calculating the **measurement result** may involve reagent concentrations and values from **measuring instruments**, **calibrators** and **reference materials** (VIM 5.13). All of these values have some **uncertainty**; and their **uncertainties** will make the calculated result uncertain. Incompletely known properties of the sample itself, such as possible interferences, matrix effects and effects on analyte recovery, as well as the manual operations carried out, also contribute to **measurement uncertainty**. This means that, for a specific calculated result, there is not one but a whole range of **true quantity values** (VIM 2.11) that could reasonably have given rise to the **measured quantity value**. **Measurement uncertainty**, as defined by VIM 3, is a parameter, such as a standard deviation or confidence interval that describes the dispersion of these possible values.

Das **Messergebnis** besteht aus zwei quantitativen Teilen: i) dem **Messwert**, oft ein Mittelwert oder der median von Einzelwerten und ii) der **Messunsicherheit**. Wenn das Ergebnis berichtet wird, wird die **Messunsicherheit** eingeschlossen. Es kann im Format (Wert  $\pm$  Unsicherheit) mit der Einheit angegeben werden. Zum Beispiel entspricht  $(5,5 \pm 0,5)$  mL dem Intervall  $(5,0 - 6,0)$  mL (siehe Abbildung 7). Die **Unsicherheit** wird so interpretiert, dass ein Intervall angegeben wird, von dem man glaubt, dass darin der Wert **Messgröße** liegt. Die Unsicherheit wird gewöhnlich als **erweiterte Unsicherheit** angegeben (VIM 2.35) (siehe Abschnitt 3.1.1).



**Abbildung 7** Veranschaulichung des Ergebnisses  $(5,5 \pm 0,5)$  mL.

### 3.1.1 Angabe der Unsicherheit

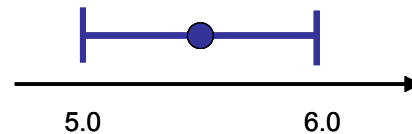
Schätzungen der **Messunsicherheit** können auf verschiedene Weise, z.B. als eine Standardabweichung oder ein Vertrauensintervall angegeben werden. Um jedoch Unsicherheitsschätzungen kombinieren zu können, müssen sie in derselben Form ausgedrückt werden. Damit werden ggf. einige Umrechnungen notwendig. ISO-Richtlinien folgend sollten Unsicherheitsschätzungen als **Standardmessunsicherheiten** (VIM 2.30) (siehe unten) ausgedrückt werden, bevor man sie kombiniert [26].

In Analysen-Zertifikaten, Prüfberichten etc. beschreibt der Buchstabe  $u$  die **Unsicherheit**. Es gibt jedoch verschiedene Formen der **Unsicherheit**.

- $u(x_i)$  – die **Standardmessunsicherheit** (VIM 2.30) für die Größe  $x_i$  ist eine **Unsicherheit**, ausgedrückt als Standardabweichung;
- $u_c(y)$  – die **kombinierte Standardmessunsicherheit** (VIM 2.31) für die **Messgröße**, ist eine mathematische Kombination mehrerer **Einzelstandardmessunsicherheiten**;
- $U$  – die **erweiterte Messunsicherheit** (VIM 2.35) ist, was ein Labor normalerweise an den Kunden berichtet. Die **erweiterte Messunsicherheit** liefert ein Intervall, innerhalb dessen der Wert der Messgröße mit einem höheren Grad an Vertrauen erwartet wird. Der Wert von  $U$  wird durch Multiplikation der **kombinierten Standardmessunsicherheit**  $u_c(y)$  mit einem **Erweiterungsfaktor** (VIM 2.38)  $k$  berechnet, d.h.  $U = k \cdot u_c$ . Die Wahl des Faktors  $k$  basiert auf dem gewünschten Grad an Vertrauen.

Daraus folgt  $u(x_i) < u_c(y) < U$ . Diese **Unsicherheiten** werden oft in Beziehung zum Wert ausgedrückt, z.B. als **relative Standardmessunsicherheit** (VIM 2.32).

The **result of a measurement** consists of two quantitative parts: i) the **measured quantity value**, often an average or median of individual measurements, and ii) the **measurement uncertainty**. When the result is reported the **uncertainty** is included, it can be presented in the format (value  $\pm$  uncertainty) and units. For example,  $(5.5 \pm 0.5)$  mL corresponds to the interval  $(5.0 - 6.0)$  mL (see Figure 7). The **uncertainty** is interpreted as providing an interval within which the value of the **measurand** is believed to lie. The uncertainty is usually reported as the **expanded uncertainty** (VIM 2.35) (see section 3.1.1).



**Figure 7** Illustration of the result  $(5.5 \pm 0.5)$  mL.

### 3.1.1 Expression of uncertainty

Estimates of **measurement uncertainty** can be expressed in a number of different ways, e.g. as a standard deviation or a confidence interval. However, to be able to combine uncertainty estimates they must be expressed in the same form, so some conversion may be necessary. Following ISO guidelines, uncertainty estimates should be expressed as **standard measurement uncertainties** (VIM 2.30) (see below) before they are combined [26].

In certificates of analysis, test reports etc., the letter  $u$  denotes **uncertainty**. However, there are different forms of **uncertainty**:

- $u(x_i)$  – the **standard measurement uncertainty** (VIM 2.30) for quantity  $x_i$  is an **uncertainty** expressed as a standard deviation;
- $u_c(y)$  – the **combined standard measurement uncertainty** (VIM 2.31) for the **measurand**, is a mathematical combination of several individual **standard measurement uncertainties**;
- $U$  – the **expanded measurement uncertainty** (VIM 2.35) is normally what the laboratory reports to the customer. The **expanded uncertainty** provides an interval within which the value of the **measurand** is believed to lie with a higher level of confidence. The value of  $U$  is obtained by multiplying the **combined standard measurement uncertainty**  $u_c(y)$  by a **coverage factor** (VIM 2.38)  $k$ , i.e.  $U = k \cdot u_c$ . The choice of the factor  $k$  is based on the level of confidence desired.

It follows that  $u(x_i) < u_c(y) < U$ . These **uncertainties** are often expressed in relation to the value, e.g. as a **relative standard measurement uncertainty** (VIM 2.32).

### 3.1.2 Unsicherheitsermittlung

Die Gesamtleistungsfähigkeit eines **Messverfahrens** wird während der Methodenentwicklung und der Methodenv**alidierung** (siehe Kapitel 4) untersucht. Die einzelnen **Unsicherheitsquellen** werden während dieses Prozesses identifiziert und im Detail untersucht, wenn festgestellt wird, dass sie im Hinblick auf die Gesamtanforderungen signifikant sind. Es wird das Ziel des Labors sein, Quellen für signifikante **Unsicherheiten** so weit zu eliminieren, bis das **Messverfahren** als geeignet für den Anwendungszweck betrachtet werden kann. Dies bedeutet, dass das Labor die maximale **Messunsicherheit**, die für den Kunden für eine bestimmte Anwendung akzeptabel ist, kennen sollte. Diese wird **Höchstwert der Messunsicherheit** (VIM 2.34) genannt. Zum Beispiel fordert die EU Gesetzgebung für das offizielle Monitoring des Gewässerzustands, dass die Laboratorien, die die **Messungen** ausführen, **Messverfahren** verwenden sollen, die **Ergebnisse** liefern mit einer **Messunsicherheit** von höchstens 50 % ( $k = 2$ ), gemessen an der jeweiligen Umweltqualitätsnorm' [30]. Die Umweltqualitätsnorm für Blei in Oberflächenwasser ist zum Beispiel  $7,2 \mu\text{g L}^{-1}$ , damit ist der **Höchstwert der Messunsicherheit**  $3,6 \mu\text{g L}^{-1}$  [31].

Während der **Validierung/Verifizierung** eines **Messverfahrens** werden die gesamte **Messpräzision** der Methode und die **Unsicherheit des Bias der Messung** (VIM 2.18) als Varianzen ermittelt. In vielen Fällen ist die Kombination dieser zwei **Unsicherheitskomponenten** nach dem Gesetz der Unsicherheitsfortpflanzung ein vernünftiger Schätzwert für die **Standardmessunsicherheit** des Ergebnisses bei der Anwendung des **Messverfahrens**. Da die **Messunsicherheit** auf unterschiedliche Weise geschätzt werden kann, sollte der sich ergebende Wert mit einer Erläuterung oder einem Verweis auf verfügbare Information versehen werden, wie die Unsicherheit ermittelt wurde. Der Endnutzer ist dann in der Lage, die **Unsicherheit** zu interpretieren (siehe auch Abschnitt 3.2).

Das kleinstmögliche Niveau an **Unsicherheit**, das mit einem **Messergebnis** verbunden ist, ist in der Definition der **Messgröße** impliziert (**Eigenunsicherheit**, VIM 2.27). Zum Beispiel hat die **Messgröße** ‚Volumen einer Flüssigkeit in einem Messkolben‘ eine größere **Eigenunsicherheit** als die **Messgröße** ‚Volumen an Wasser in einem Messkolben bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ‘. Im ersten Fall sind weder die Art der Flüssigkeit noch die Temperatur der Flüssigkeit spezifiziert. Die **Eigenunsicherheit** hängt von der Fähigkeit des Analytikers ab, die **Messgröße** angemessen zu definieren. Wie viel Aufwand man auch immer in die **Messung** stecken mag, die **Eigenunsicherheit** kann dadurch nicht verringert werden, es sei denn, es würde eine detailliertere Definition der **Messgröße** gegeben. Zum Beispiel ist die **Eigenunsicherheit der Messung** von Gesamtprotein in einer Milchprobe größer als die **Eigenunsicherheit** der Verteilung von Einzelprotein-

### 3.1.2 Uncertainty evaluation

The overall performance of a **measurement procedure** is studied during method development and method **validation** (see chapter 4). Individual sources of **uncertainty** will be identified during this process and studied in detail if they are found to be significant compared to the overall requirements. The laboratory will aim to remove sources of significant **uncertainty** until the **measurement procedure** is deemed to be fit for purpose. This means that the laboratory should know the maximum **measurement uncertainty** that can be accepted by the customer for a specific application. This is called the **target measurement uncertainty** (VIM 2.34). For example, the EU legislation regarding the official control for monitoring water status states that laboratories performing **measurements** should use **measurement procedures** capable of providing **results** with an ‘**uncertainty of measurement** of 50% or below ( $k = 2$ ) estimated at the level of relevant environmental quality standards’ [30]. For example, the environmental quality standard for lead in surface waters is  $7.2 \mu\text{g L}^{-1}$  so the **target measurement uncertainty** is  $3.6 \mu\text{g L}^{-1}$  [31].

During **validation/verification** of a **measurement procedure** the overall **measurement precision** of the method and the **uncertainty** of the **measurement bias** (VIM 2.18) are evaluated as variances. In many cases combining these two **uncertainty** components using the law of propagation of uncertainty is a reasonable estimate of the **standard measurement uncertainty** of the results obtained when using the **measurement procedure**. Since **measurement uncertainty** can be estimated in different ways, the resulting value should be accompanied by an explanation, or by reference to available information, of how the uncertainty was evaluated. The end-user is then in a position to interpret the **uncertainty** (see also section 3.2).

The minimum level of **uncertainty** associated with a given **measurement result** is implicit in the definition of the **measurand** (**definitional uncertainty**, VIM 2.27). For example, the **measurand**, ‘volume of liquid contained in a volumetric flask’ has a larger **definitional uncertainty** than the **measurand**, ‘volume of water contained in a volumetric flask at  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’. In the case of the former neither the nature of the liquid nor the temperature of liquid are specified. The **definitional uncertainty** depends on the analyst’s ability to define the **measurand** adequately. No matter how much effort is put into the **measurement**, the **definitional uncertainty** cannot be reduced unless a new, more detailed definition of the **measurand** is given. For example, the **definitional uncertainty** associated with the **measurement** of the total amount of protein in a milk sample will be larger than the **definitional uncertainty** associated with the distribution of individual protein fractions in the milk sample.

fraktionen in der Milchprobe.

Es ist gute Praxis, die **Messgröße** so zu definieren, dass die **Eigenunsicherheit** für den Zweck der Messung vernachlässigbar ist.

## 3.2 Messunsicherheitsbilanz

Angabe einer **Messunsicherheit**, der Komponenten dieser Messunsicherheit und ihrer Berechnung und Kombination (VIM 2.33)

Alle bekannten **Messunsicherheitsquellen** müssen ermittelt und die Informationen über sie in einer **Messunsicherheitsbilanz** zusammengefasst werden. Das Wort ‚Budget‘ in der englischen Fassung wird nicht im gewöhnlichen Sinne verwendet; es ist keine Obergrenze für die **Messunsicherheit**; es ist eine Angabe der **Unsicherheitsquellen** und ihrer Werte. Die Bilanz sollte auch das **Modell der Messung** (VIM 2.48) und die Art der **Unsicherheitsermittlung** beinhalten, z.B. zeigen, wenn ein **Unsicherheitsbeitrag** auf der statistischen Analyse von **Größenwerten**, die unter bestimmten Bedingungen gewonnen wurden, d.h. der **Ermittlungsmethode A** (VIM 2.28), beruht oder auf anderen Wegen, d.h. mit der **Ermittlungsmethode B** (VIM 2.29) gewonnen wurde. Ein Beispiel für die **Ermittlungsmethode A** ist die Standardabweichung des Mittelwerts der Ergebnisse von zehn unter **Wiederholbedingungen** (VIM 2.20) durchgeführten Messungen. Ein **Unsicherheitswert** aus einem Zertifikat eines **Referenzmaterials** ist ein Beispiel für die **Ermittlungsmethode B**. Die **Unsicherheitsbilanz** sollte auch die verwendete Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion und die Freiheitsgrade für jeden **Unsicherheitsbeitrag** beinhalten sowie den **Erweiterungsfaktor** (VIM 2.38), der zur Berechnung der **erweiterten Messunsicherheit** (VIM 2.35) verwendet wurde.

Ein Beispiel für die **Unsicherheitsbilanz** für die Massenkonzentration eines Cadmium-Kalibrierstandards wird in Tabelle 2 gezeigt. Sie basiert auf einem Beispiel aus dem EURACHEM/CITAC Leitfadens [27]. Die Massenkonzentration an Cadmium,  $\rho_{Cd}$  (mg L<sup>-1</sup>) ist gegeben durch:

$$\rho_{Cd} = (1000 \cdot m \cdot P) / V$$

wobei  $m$  die Masse an Cadmium in mg ist,  $P$  seine Reinheit und  $V$  das Volumen des Messkolbens in mL. Jeder dieser Terme trägt zur **Unsicherheit** der berechneten Konzentration der Lösung bei, wie in der **Unsicherheitsbilanz** in Tabelle 2 gezeigt wird. Die **Unsicherheit** der Masse wird dem Kalibrierzertifikat entnommen, das der Hersteller der Waage zur Verfügung stellt, und aus seinen Empfehlungen zur **Unsicherheitsschätzung**. Die Reinheit des Metalls wird dem Zertifikat des **zertifizierten Referenzmaterials** (VIM 5.14) entnommen und in eine **Standardmessunsicherheit** (VIM 2.30) umgerechnet, wobei eine Rechteckverteilung angenommen wird. Die **Unsicherheit** des Kolbenvolumens besteht aus

It is good practice to define the **measurand** in such a way that the **definitional uncertainty** is negligible for the purposes of the measurement.

## 3.2 Uncertainty budget

statement of a **measurement uncertainty**, of the components of that measurement uncertainty, and of their calculation and combination (VIM 2.33)

All known sources of **measurement uncertainty** have to be evaluated and information about them summarised in an **uncertainty budget**. The word budget is used in a different sense from that in common usage; it is not an upper limit of **measurement uncertainty**; it is a statement of the sources of **uncertainty** and their values. The budget should also include the **measurement model** (VIM 2.48) and type of **uncertainty** evaluation, e.g. show if an **uncertainty** contribution is based on statistical analysis of **quantity values** obtained under defined conditions, i.e. **Type A evaluation** (VIM 2.28) or by any other means, i.e. **Type B evaluation** (VIM 2.29). An example of **Type A evaluation** is the standard deviation of the mean of the results from ten replicate **measurements** performed under **repeatability conditions** (VIM 2.20). An **uncertainty** value taken from a **reference material** (VIM 5.13) certificate is an example of a **Type B evaluation**. The **uncertainty budget** should also include the applied probability density function and degrees of freedom for each **uncertainty** contribution, and the **coverage factor** (VIM 2.38) used to calculate the **expanded measurement uncertainty** (VIM 2.35).

An example of an **uncertainty budget** for the mass concentration of a cadmium calibration standard is shown in Table 2. It is based on an example from the Eurachem/CITAC Guide [27]. The mass concentration of cadmium,  $\rho_{Cd}$  (mg L<sup>-1</sup>) is given by:

$$\rho_{Cd} = (1000 \cdot m \cdot P) / V$$

where  $m$  is the mass in mg of the cadmium,  $P$  its purity, and  $V$  the volume of the flask in mL. Each of these terms will introduce **uncertainty** in the calculated concentration of the solution, as shown in the **uncertainty budget** in Table 2. The **uncertainty** in the mass is obtained from the calibration certificate provided by the balance manufacturer and their recommendations on **uncertainty** estimation. The purity of the metal is obtained from the certificate of the **certified reference material** (VIM 5.14) and converted to a **standard measurement uncertainty** (VIM 2.30) assuming a rectangular distribution. The **uncertainty** in the volume of the flask consists of three components – **calibration** ( $u_{cal}$ ), **repeatability** (VIM 2.21) of filling the flask ( $u_{rep}$ ), and the difference



drei Komponenten – der **Kalibrierung** ( $u_{cal}$ ), der **Wiederholbarkeit** (VIM 2.21) des Kolbenfüllens ( $u_{rep}$ ) und der Differenz zwischen der Temperatur, bei der die Kalibrierung gemacht wurde und der Temperatur, bei der der Kolben verwendet wird ( $u_{temp}$ ).

between the temperature at which the calibration was made and the temperature when the flask is used ( $u_{temp}$ ).

**Tabelle 2** Unsicherheitsbilanz für die Massenkonzentration einer Cadmium-Kalibrierlösung; die Werte sind dem Eurachem/CITAC Leitfadens [27] entnommen. Die Standardunsicherheit von  $\rho_{Cd}$  wurde durch Kombination der relativen Standardunsicherheiten und Multiplikation mit dem Wert von  $\rho_{Cd}$  berechnet.

Größe	Wert	Standardunsicherheit	Einheiten	Relative Standardunsicherheit $u(x)/x$	Freiheitsgrade	Ermittlungsmethode	Verteilung
$M$	100,28	0,050	mg	0,00050	50	B	normal
$P$	0,9999	$5,8 \times 10^{-5}$	Massenanteil	$5,8 \times 10^{-5}$	$\infty$	B	Rechteck
$V$	100,00	0,066	mL	0,00066	1100	Beiträge unten*	
$\rho_{Cd}$	<b>1002,70</b>	<b>0,84</b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	0,00083	340		
<b>Erweiterte Unsicherheit <math>k = 2</math></b>		<b>1,7</b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>				
<b>*Volumenbeiträge</b>		<b>Standardunsicherheit</b>	<b>Einheiten</b>		<b>Freiheitsgrade</b>	<b>Ermittlungsmethode</b>	<b>Verteilung</b>
	$u_{cal}$	0,041	mL		$\infty$	B	Dreieck
	$u_{te}$ $u_{mp}$	0,049	mL		$\infty$	B	Rechteck
	$u_{re}$ $u_p$	0,020	mL		9	A	Normal
Volumen, kombinierte Standardunsicherheit		0,066	mL		1100		

**Table 2** Uncertainty budget for mass concentration of a cadmium calibration standard; values taken from the Eurachem/CITAC Guide [27]. The standard uncertainty in  $\rho_{Cd}$  was calculated by combining the relative standard uncertainties and then multiplying by the value for  $\rho_{Cd}$ .

Quantity	Value	Standard uncertainty	Units	Relative standard uncertainty $u(x)/x$	Degrees of freedom	Type of evaluation	Distribution
$m$	100.28	0.050	mg	0.00050	50	B	normal
$P$	0.9999	$5.8 \times 10^{-5}$	mass fraction	$5.8 \times 10^{-5}$	$\infty$	B	rectangular
$V$	100.00	0.066	mL	0.00066	1100	Contributions below*	
$\rho_{Cd}$	<b>1002.70</b>	<b>0.84</b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>	0.00083	340		
<b>Expanded uncertainty <math>k = 2</math></b>		<b>1.7</b>	<b>mg L<sup>-1</sup></b>				
<b>*Volume contributions</b>		<b>Standard uncertainty</b>	<b>Units</b>		<b>Degrees of freedom</b>	<b>Type of evaluation</b>	<b>Distribution</b>
	$u_{cal}$	0.041	mL		$\infty$	B	triangular
	$u_{temp}$ $u_{rep}$	0.049	mL		$\infty$	B	rectangular
	$u_{re}$ $u_p$	0.020	mL		9	A	normal
Volume, combined standard uncertainty		0.066	mL		1100		

## 4.0. Validierung und Leistungsfähigkeit von Methoden

Dieses Kapitel beschreibt die Terminologie in Bezug auf die Validierung und die Leistungsfähigkeit von Methoden. Weitere Information über Methodenvvalidierung findet sich in dem Eurachem Guide „Fitness for purpose of analytical methods“ [32]

### 4.1 Verifizierung

Erbringung eines objektiven Nachweises, dass eine Betrachtungseinheit die spezifizierten Anforderungen erfüllt (VIM 2.44)

**Verifizierung** ist mit dem Begriff **Validierung** eng verbunden.

### 4.2 Validierung

**Verifizierung**, wobei die spezifizierten Anforderungen für den beabsichtigten Zweck angemessen sind (VIM 2.45)

Um diese beiden Begriffe zu illustrieren, betrachten wir ein Beispiel, in dem ein Labor ein Gerät beschafft. Nachdem das Gerät im Labor installiert wurde, plant ein Analytiker eine Reihe von Experimenten, um zu prüfen, ob die Leistungsfähigkeit des Geräts den Spezifikationen des Herstellers entspricht. Dieses Verfahren wird **Verifizierung** genannt – der Analytiker möchte einen objektiven Nachweis (experimentelle Daten), der zeigt, dass das Gerät die Spezifikation des Herstellers erfüllt. Sobald bestätigt wurde, dass die Leistungsfähigkeit des Geräts zufriedenstellend ist, wird es als Teil eines bestimmten **Messverfahrens** eingesetzt. Die Leistungskenndaten für das Verfahren wurden durch das Labor festgesetzt und mit dem Kunden als angemessen für den beabsichtigten Gebrauch abgestimmt. Der Analytiker plant einen anderen Satz von Experimenten, um festzustellen, ob die Leistungsfähigkeit des **Messverfahrens** die Kundenanforderungen erfüllt. Dieser Prozess wird **Validierung** genannt – der Analytiker erhält Daten, die zeigen ob die Leistungsfähigkeit des **Messverfahrens** für den vom Kunden vorgegebenen Anwendungszweck angemessen ist.

In VIM 3 ist die **Validierung** eine **Verifizierung** oder Überprüfung, dass eine ‚Betrachtungseinheit‘, z.B. ein **Messverfahren** oder eine **Messgerät**, für den beabsichtigten Zweck geeignet ist. Dies wird bewertet, indem geprüft wird, ob die ‚spezifizierten Anforderungen‘ – Leistungskriterien wie **Messbereich**, **Selektivität**, **Richtigkeit**, **Präzision** und **Messunsi-**

## 4.0. Validation and Method Performance

This chapter describes the terminology relating to validation and method performance. Further information on method validation can be found in the Eurachem guide on the fitness for purpose of analytical methods [32].

### 4.1 Verification

provision of objective evidence that a given item fulfils specified requirements (VIM 2.44)

**Verification** is closely related to the concept **validation**.

### 4.2 Validation

**verification**, where the specified requirements are adequate for an intended use (VIM 2.45)

In order to illustrate these two concepts, consider an example where a laboratory purchases an instrument. After the instrument has been installed in the laboratory, an analyst plans a series of experiments to check that the instrument’s performance meets that specified by the manufacturer. This process is called **verification** – the analyst will obtain objective evidence (experimental data) which demonstrates that the instrument meets the manufacturer’s specification. Once it has been confirmed that the instrument performance is satisfactory it will be used as part of a particular **measurement procedure**. The performance criteria for the procedure have been set by the laboratory and agreed with the customer as being fit for the intended purpose. The analyst plans another set of experiments to establish that the performance of the **measurement procedure** meets the customer’s requirements. This process is called **validation** – the analyst will obtain data to demonstrate that the performance of the **measurement procedure** is adequate for the purpose specified by the customer.

In VIM 3, **validation** is the **verification** or check that the ‘given item’, e.g. a **measurement procedure** or a **measuring instrument** is fit for the intended purpose. This is assessed by determining whether the ‘specified requirements’ – performance criteria such as the **measuring interval**, **selectivity**, **trueness**, **precision** and **measurement uncertainty** – are fulfilled.

cherheit – erfüllt sind.

Die **Verifizierung** umfasst das Design eines Satzes von Experimenten, die Werte produzieren für die Leistungsparameter; dies ist der ‚objektive Nachweis‘. Die erhaltenen Werte müssen die für die Analyseergebnisse gesetzten Anforderungen erfüllen.

Man kann bemerken, dass diese Definitionen das Wesentliche dessen ist, was mit der Definition für **Validierung** in ISO/IEC 17025 [4] gemeint ist. Der Ausdruck ‚Verifizierung‘ wurde früher für eine weniger detaillierte Studie verwendet, mit der ein Labor zeigen konnte, dass es die publizierte Leistungsfähigkeit eines bereits validierten Verfahrens, z.B. ein ISO Normverfahren, erreichen konnte. Man kann dies als übereinstimmend mit der aktuellen Definition der **Verifizierung** in VIM 3 betrachten. Für eine Betrachtungseinheit (ein ISO Normverfahren) wird ein Nachweis erhalten, der zeigt, dass in einem Labor das Personal, das das Verfahren benutzt, in der Lage ist, die genannten Leistungskriterien für das Verfahren zu erreichen.

Die folgenden Abschnitte beschreiben die Leistungsparameter, die gewöhnlich bei einer **Verifizierung/Validierung** untersucht werden.

### 4.3 Messbereich

Menge von **Werten** von **Größen** derselben **Art**, die unter definierten Bedingungen gemessen werden können, und zwar mit einem speziellen **Messgerät** oder **Messsystem** mit einer vorgegebenen **Gerätemessunsicherheit** (VIM 4.7)

Innerhalb eines **Messbereichs** können **Größen** (z.B. Massenkonzentrationen) mit einer vorgegebenen **Unsicherheit** mit einem genannten **Messverfahren** gemessen werden. Andere Ausdrücke, die gewöhnlich für diesen Begriff verwendet werden, sind: ‚Arbeitsbereich‘ oder ‚Bereich‘ (ISO 17025).

*Anm. D. Übers.: Die hier folgende Diskussion über die englischen Ausdrücke ‚interval‘ und ‚range‘ betreffen nicht die deutsche Sprachfassung des VIM 3.*

Als Untergrenze des **Messbereichs** wird häufig die Bestimmungsgrenze (BG) (ein Begriff, der im VIM 3 nicht definiert ist) betrachtet. Die Obergrenze wird gewöhnlich durch eine nicht akzeptable Veränderung der **Messunsicherheit** oder **Empfindlichkeit** (VIM 4.12) bestimmt. Abbildung 8 zeigt die Beziehungen einiger der Schlüsselbegriffe im Zusammenhang mit dem ‚**Messbereich**‘. Die **Nachweisgrenze** (NWG) liegt unter der Bestimmungsgrenze. Die **Empfindlichkeit eines Messsystems** ist, im Falle linearer Abhängigkeit, durch die Steigung der **Kalibrierkurve** (VIM 4.31) gegeben.

The **verification** involves designing a set of experiments which produce values for the performance parameters; this is the ‘objective evidence’. The values obtained must meet the requirements set for the analytical results.

Note that these definitions are in essence what is meant by the definition for **validation** used in ISO/IEC 17025 [4]. The term ‘verification’ was previously used for a less detailed study whereby a laboratory would demonstrate that it could achieve the published performance of an already validated procedure, e.g. an ISO standard procedure. This could be regarded as being in line with the current VIM 3 definition of **verification**. For a given item (an ISO standard procedure) evidence is obtained to show that at a laboratory the staff using the procedure are able to achieve the stated performance criteria for the procedure.

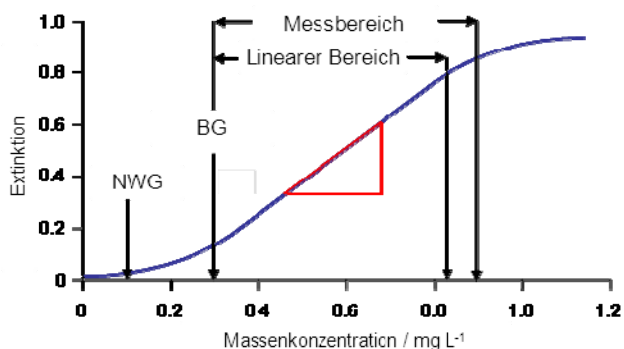
The following sections describe the performance parameters which are commonly studied during **verification/validation**.

### 4.3 Measuring interval

set of **values** of **quantities** of the same **kind** that can be measured by a given **measuring instrument** or **measuring system** with specified **instrumental measurement uncertainty**, under defined conditions (VIM 4.7)

Within the **measuring interval**, **quantities** (e.g. mass concentration) can be measured with a specified **uncertainty** using a stated **measurement procedure**. The other phrases commonly used for this concept are: ‘working range’, ‘measurement range’ and ‘range’ (ISO/IEC 17025). The common usage of the term ‘measurement range’ or ‘measuring range’ to denote **measuring interval** is acknowledged in Note 1 of the VIM definition. However, it should be noted that in VIM 3, the term ‘interval’ denotes a set of numbers defined by its end values whereas the term ‘range’ or ‘range of interval’ is restricted to the difference between the highest and the lowest values of an interval. Following these conventions, in the example shown in Figure 8, the **measuring interval** is  $0.3 \text{ mg L}^{-1}$  to  $0.9 \text{ mg L}^{-1}$ , written as [0.3, 0.9], and the range is  $0.6 \text{ mg L}^{-1}$ .

The lower limit of the **measuring interval** is often considered to be the limit of quantitation (LOQ) (a concept not defined in VIM 3). The upper limit is usually determined by the unacceptable change in **measurement uncertainty** or in the **sensitivity** (VIM 4.12). Figure 8 illustrates the relationship between some of the key terms related to ‘**measuring interval**’. The **limit of detection** (LOD) is below the limit of quantitation. The **sensitivity of a measuring system** is, in the case of linear dependence, given by the slope of the **calibration curve** (VIM 4.31).



**Abbildung 8** Ein Kalibrierdiagramm mit Extinktion gegen Massenkonzentration mit Angabe des Messbereichs, des linearen Bereichs, der BG und der NWG. Das Dreieck beschreibt die Berechnung der Empfindlichkeit oder der Steigung der Kalibrierkurve. ( $\Delta\text{Anzeige}/\Delta\text{Größe} = \Delta\text{Extinktion}/\Delta\text{Massenkonz.}$ ).

## 4.4 Nachweisgrenze

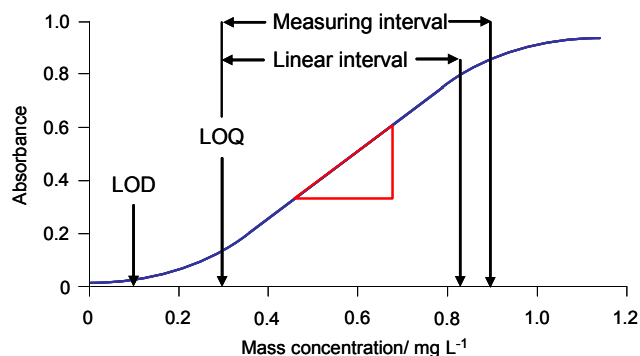
Der VIM definiert die Nachweisgrenze (NWG) hinsichtlich einer **Messgröße**.

**Messwert**, den man mittels eines vorgegebenen **Messverfahrens** erhält, für das die Wahrscheinlichkeit, fälschlich das Fehlen einer Komponente in einem Material anzugeben,  $\beta$  ist, bei einer Wahrscheinlichkeit von  $\alpha$ , ihre Anwesenheit fälschlicherweise anzugeben (VIM 4.18)

Dies ist nicht konsistent mit der IUPAC- und anderen Definitionen, die zurzeit in der analytischen Chemie verwendet werden und sich auf den **wahren Wert einer Größe** (VIM 2.11) und nicht auf einen **Messwert** beziehen. Es ist noch nicht klar, ob die Differenz beabsichtigt ist oder, wenn dem so ist, wie die Implementierung erfolgen kann. Die unten stehende Beschreibung folgt daher den Empfehlungen der IUPAC für die Beschreibung der Nachweisfähigkeit einer analytischen Methode [33].

Viele Analytiker sind vertraut mit der Berechnung der **Nachweisgrenze** für ein **Messverfahren** durch Multiplikation einer Standardabweichung  $s$  (erhalten aus den Ergebnissen der Analytik von Leerproben oder einer Probe, die eine geringe Konzentration des Analyten enthält) mit einem geeigneten Faktor (typischerweise zwischen 3 und 5). Der Faktor ist statistisch begründet. Der folgende Text erklärt den Hintergrund des gewöhnlich verwendeten Faktors 3,3.

Dieser Abschnitt handelt von NWG hinsichtlich von Konzentrationen, aber gilt genauso für andere **Größen**, z.B. Massenanteilen. Das Ziel der Bestimmung der NWG ist typischerweise, die kleinste Konzentration des Analyten in der Probe festzustellen, die mit einem gegebenen **Messverfahren** und einem spezifizierten Vertrauensgrad nachgewiesen werden kann. Die Definition der NWG ist ein 2-Stufen-Prozess. Zunächst wird ein ‚kritischer Wert‘ ermittelt.



**Figure 8** A calibration diagram showing absorbance versus mass concentration where the measuring interval, linear interval, LOQ and LOD are identified. The triangle illustrates the calculation of the sensitivity or the slope of the calibration curve ( $\Delta\text{indication}/\Delta\text{quantity} = \Delta\text{Absorbance}/\Delta\text{mass conc.}$ ).

## 4.4 Detection limit

VIM defines the limit of detection (LOD) in terms of a **measured quantity value**.

**measured quantity value**, obtained by a given **measurement procedure**, for which the probability of falsely claiming the absence of a component in a material is  $\beta$ , given a probability  $\alpha$  of falsely claiming its presence (VIM 4.18)

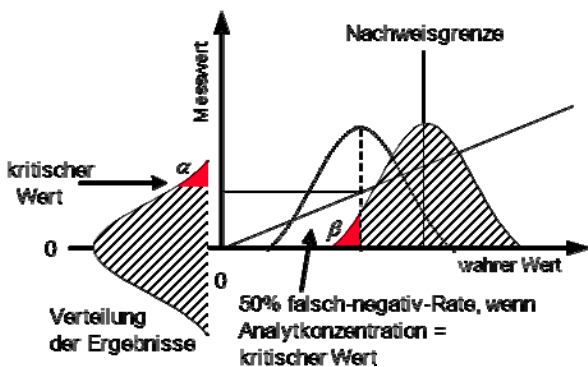
This is not consistent with the IUPAC (and other) definitions currently used in analytical chemistry which refer to a **true quantity value** (VIM 2.11) rather than a **measured value**. It is not yet clear whether the difference is intentional or, if so, how it can be implemented. The description below therefore follows recommendations made by IUPAC for establishing detection capability for analytical methods [33].

Many analysts will be familiar with calculating the **limit of detection** for a **measurement procedure** by multiplying a standard deviation,  $s$  (obtained from the results of the analysis of a blank sample or a sample containing a low concentration of the analyte) by an appropriate factor (typically between 3 and 5). The multiplying factor is based on statistical reasoning. The following text explains the background to the commonly used factor of 3.3.

This section deals with LOD in terms of concentration but it applies equally to other **quantities**, e.g. mass fraction. The aim when determining the LOD is typically to establish the lowest concentration of the analyte present in a sample that can be detected, using a given **measurement procedure**, with a specified level of confidence. Defining the LOD is a two step process. First a ‘critical value’ is established. This value is set so that the probability of obtaining a **measurement result** that exceeds the critical value is no greater than  $\alpha$ , if a sample actually contains *none* of the analyte. The critical value sets

Dieser Wert wird so festgesetzt, dass die Wahrscheinlichkeit, ein **Messergebnis** zu erhalten, das größer ist als der kritische Wert nicht größer ist als  $\alpha$ , wenn die Probe tatsächlich *keinen* Analyten enthält. Der kritische Wert ist das Kriterium, eine Probe für ‚positiv‘ zu erklären. Üblicherweise wird eine Falsch-positiv-Wahrscheinlichkeit  $\alpha = 0,05$  verwendet; dies führt zu einem kritischen Wert von ungefähr  $1,65s$  (wobei  $s$  die Standardabweichung einer großen Anzahl von Ergebnissen für ein Leerprobe oder für eine Probe ist, die nur eine geringe Konzentration an Analyt enthält und  $1,65$  ist der einseitige Student  $t$ -Wert für unendlich viele Freiheitsgrade auf einem Signifikanzniveau  $\alpha = 0,05$ ). Der kritische Wert ist auf der senkrechten Achse in Abbildung 9 eingezeichnet, um hervorzuheben, dass er ein **Messwert** ist. Der kritische Wert wird bequemerweise als Konzentration ausgedrückt, obwohl er prinzipiell jegliche Beobachtung, wie z.B. eine Peakfläche sein kann. Jedes Ergebnis, das den kritischen Wert übersteigt, sollte für positiv erklärt werden.

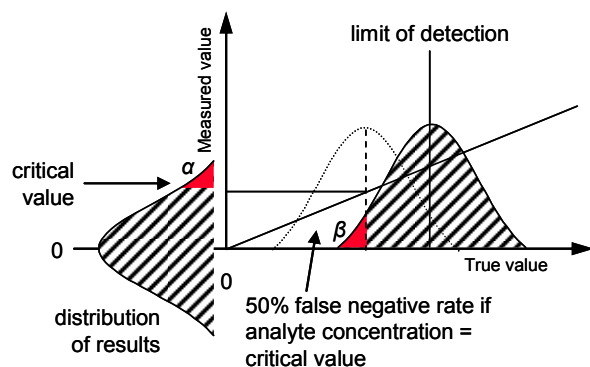
Wenn jedoch der **wahre Wert** der Konzentration in einer Probe exakt gleich dem kritischen Wert (ausgedrückt als Konzentration) wäre, würde erwartet werden, dass ungefähr die Hälfte der **Messergebnisse** unterhalb des kritischen Werts liegen; damit wäre die Quote der falsch negativen Werte bei 50 %. Dies wird durch die Verteilung mit der gestrichelten Linie in Abbildung 9 gezeigt. Eine falsch-negativ-Quote von 50 % ist offensichtlich zu groß für einen praktischen Nutzen; die Methode zeigt nicht zuverlässig Werte oberhalb des kritischen Werts an, wenn der **wahre Wert** der Konzentration gleich dem kritischen Wert ist. Die NWG soll die wahre Konzentration wiedergeben, bei der die Rate falsch negativer Befunde bei einem gegebenen kritischen Wert akzeptabel ist. Der falsch-negative Fehler,  $\beta$ , wird, hauptsächlich aus historischen Gründen, gewöhnlich gleich dem falsch-positiv-Fehler gesetzt (IUPAC empfiehlt als üblichen Wert  $\alpha = \beta = 0,05$ ). Mit  $\alpha = \beta = 0,05$  muss die NWG  $1,65s$  oberhalb des kritischen Werts liegen. Dies wird in Abbildung 9 durch die schraffierte Verteilung auf der horizontalen Achse dargestellt. Der Faktor zur Berechnung der NWG mit  $\alpha = \beta = 0,05$  ist damit  $1,65 + 1,65 = 3,30$ . Dies basiert auf einigen Näherungen, die in [33] beschrieben sind.



**Abbildung 9** Darstellung der statistischen Basis zur Berechnung der Nachweisgrenze.

a criterion for declaring a sample to be 'positive'. A false positive probability of  $\alpha = 0.05$  is generally used; this leads to a critical value of approximately  $1.65s$  (where  $s$  is the standard deviation of a large number of results for a blank sample or a sample containing a low concentration of the analyte, and  $1.65$  is the one-tailed Student  $t$ -value for infinite degrees of freedom at a significance level,  $\alpha = 0.05$ ). The critical value is indicated on the vertical axis in Figure 9 to emphasise the fact that it is a **measured value**. The critical value is most conveniently expressed in terms of concentration, though in principle it may be any observation, such as peak area. Any result exceeding the critical value should be declared positive.

However, if the **true value** for the concentration in a sample were exactly equal to the critical value (expressed in terms of concentration), approximately half of the **measurement results** would be expected to fall below the critical value, giving a false negative rate of 50%. This is illustrated by the distribution shown with the broken line in Figure 9. A false negative rate of 50% is obviously too high to be of practical use; the method does not reliably give results above the critical value if the **true value** for the concentration is equal to the critical value. The LOD is intended to represent the true concentration for which the false negative rate is acceptable given the critical value. The false negative error,  $\beta$ , is usually set equal to the false positive error, this is largely for historical reasons (IUPAC recommends default values of  $\alpha = \beta = 0.05$ ). Using  $\alpha = \beta = 0.05$ , the LOD needs to be  $1.65s$  above the value specified for the critical value. This is illustrated by the shaded distribution on the horizontal axis in Figure 9. The factor for calculating the LOD with  $\alpha = \beta = 0.05$  is thus  $1.65 + 1.65 = 3.30$ . This is based on several approximations which are described in the literature [33].



**Figure 9** Illustration of statistical basis of detection limit calculations.

Anm. des Übersetzers: In der in Deutschland sehr gebräuchlichen DIN 32645 wird der Konzentrationswert, der dem kritischen Wert zugeordnet ist, als Nachweisgrenze definiert.

## 4.5 Selektivität

Eigenschaft eines **Messsystems**, das mit einem vorgeschriebenen **Messverfahren** eingesetzt wird, wobei es **Messwerte** für eine oder mehrere **Messgrößen** in der Weise liefert, dass die Werte jeder Messgröße von anderen Messgrößen oder anderen **Größen** im untersuchten Phänomen, im untersuchten Körper oder in der untersuchten Substanz unabhängig sind (VIM 4.13)

Die Definition der **Selektivität** in VIM 3 ist konsistent mit der geläufigeren, von IUPAC vorgeschlagenen Definition: „das Ausmaß, bis zu welchem eine Methode geeignet ist, einen bestimmten Analyten in einer Mischung oder Matrix ohne Störungen durch andere Komponenten mit ähnlichen Eigenschaften zu bestimmen [34]. Zum Beispiel würde eine Gaschromatographie mit einem Massenspektrometer als Detektor (GC-MS) als selektiver angesehen als eine Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID), da der Massenspektrometer zusätzliche Information liefert, die die Bestätigung der Identität unterstützt. Der Gebrauch der Bezeichnung Spezifität wird von IUPAC nicht empfohlen und wurde in VIM 3 nicht definiert.

## 4.6 Messrichtigkeit

Ausmaß der Annäherung des Mittelwerts einer unendlichen Anzahl wiederholter **Messwerte** an einen **Referenzwert** (VIM 2.14)

Die **Messrichtigkeit** drückt die hypothetische Fähigkeit eines **Messverfahrens** aus, Ergebnisse nahe dem erwarteten **Referenzwert**, wie dem Wert eines **zertifizierten Referenzmaterials (ZRM)** (VIM 5.14), zu erzeugen. Die **Richtigkeit** ist keine **Größe** und kann daher nicht numerisch ausgedrückt werden. Die **Richtigkeit** steht jedoch in umgekehrtem Zusammenhang zur **systematischen Messabweichung** (VIM 2.17), die als **Bias der Messung** (VIM 2.18) abgeschätzt werden kann. Ein Beispiel für die Abschätzung des Bias als Differenz zwischen dem Mittelwert einiger **Messergebnisse** und einem **Referenzwert** ist in Abbildung 10 dargestellt. Der **Bias** kann auch als das Verhältnis zwischen **gemessenen** und **Referenzwerten** angegeben werden.

Wo dies angemessen ist, kann der Effekt bekannter **systematischer Messabweichungen** von **Messergebnissen** durch Einführen einer **Korrektur** (VIM 2.53), die auf dem geschätzten **Bias** basiert, entfernt werden, z.B. kann die Anzeige eines Digitalthermometers korrigiert werden auf der Basis eines

## 4.5 Selectivity of a measuring system

property of a **measuring system**, used with a specified **measurement procedure**, whereby it provides measured **quantity values** for one or more **measurands** such that the values of each measurand are independent of other measurands or other **quantities** in the phenomenon, body, or substance being investigated (VIM 4.13)

The definition of **selectivity** in VIM 3 is consistent with the more familiar definition proposed by IUPAC: ‘the extent to which the method can be used to determine particular analytes in mixtures or matrices without interferences from other components of similar behaviour.[34] For example, gas chromatography using a mass spectrometer as the detector (GC-MS) would be considered more selective than gas chromatography using a flame ionisation detector (GC-FID), as the mass spectrometer provides additional information which assists with confirmation of identity. The use of the term specificity is not recommended by IUPAC and it has not been defined in VIM 3.

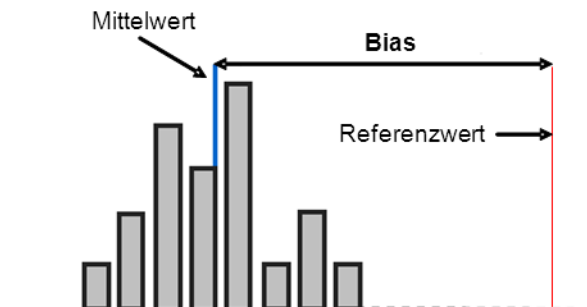
## 4.6 Measurement trueness

closeness of agreement between the average of an infinite number of replicate **measured quantity values** and a **reference quantity value** (VIM 2.14)

**Measurement trueness** expresses the hypothetical ability of a **measurement procedure** to yield results close to expected **reference quantity values**, such as the value of a **certified reference material (CRM)** (VIM 5.14). **Trueness** is not a **quantity** and therefore cannot be expressed numerically. However, **trueness** is inversely related to **systematic measurement error** (VIM 2.17) which may be estimated as **measurement bias** (VIM 2.18). An example of the estimation of bias as the difference between the mean value of several **measurement results** and a **reference quantity value** is shown in Figure 10. **Bias** can also be reported as the ratio of **measured** and **reference quantity values**.

Where appropriate, the effect of known **systematic errors** on **measurement results** can be removed by introducing a **correction** (VIM 2.53) based on the estimated **bias**, e.g. the reading of a digital thermometer can be corrected on the basis of the **bias** observed during **calibration**. However, any factor used to make a **correction** will also have an associated **uncertainty**.

**Bias**, der bei der **Kalibrierung** beobachtet wurde. Jeder Faktor jedoch, der für eine **Korrektur** verwendet wird, hat auch eine zugehörige **Unsicherheit**.



**Abbildung 10** Schematische Darstellung der Abschätzung des Bias einer Messung. Der Mittelwert einiger Messergebnisse wird mit einem Referenzwert verglichen (die Unsicherheit des Referenzwertes ist nicht abgebildet).

Der **Bias einer Messung** kann z.B. durch eine unangemessene **Kalibrierung** oder durch **mangelnde Selektivität** (siehe Abschnitt 4.5) hervorgerufen werden.

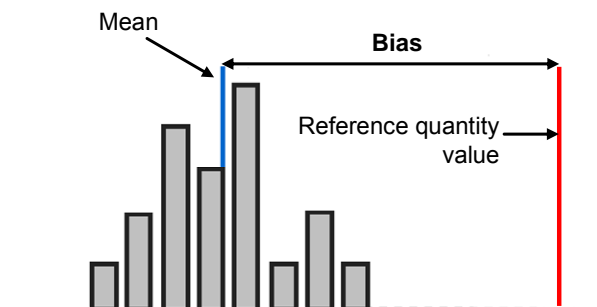
Einen Schätzwert für den **Bias** von **Messergebnissen** eines Labors kann man durch mehrfache Messung des **Größenwertes** eines oder mehrerer **Referenzmaterialien** (VIM 5.13) unter **Wiederholbedingungen** (VIM 2.20) oder unter **Vergleichbedingungen** (VIM 2.22) und Berechnung des Mittelwerts erhalten. Der Schätzwert für den **Bias** ist dann die Differenz zwischen dem erhaltenen Mittelwert und dem **Referenzwert**. Es ist zu beachten, dass der **Bias**-Wert wegen der Unsicherheiten des Mittelwerts und des **Referenzwertes** ebenfalls eine **Messunsicherheit** hat.

Beispiel: Der Mittelwert des Massenanteils an CaO in einem Zement-ZRM, der aus 10 **Messergebnissen** aus den letzten 6 Monaten mit XRF erhalten wurde, ist 63,53 % mit einer Standardabweichung des Mittelwerts von 0,1 %. Der zertifizierte **Größenwert** ist 63,23 % mit einer **erweiterten Messunsicherheit** (VIM 2.35) von 0,21 % ( $k=2$ ). Der **Bias der Messung**, bestimmt mit diesem **ZRM** unter **Vergleichbedingungen** wird daher abgeschätzt zu  $63,53 - 63,23 = 0,3$  %. Der **Bias** kann auch als relativer Wert ausgedrückt werden, d.h.  $100 \times 0,3 / 63,23 = 0,47$  %.

## 4.7 Messpräzision

Ausmaß der Übereinstimmung von **Anzeigen** oder **Messwerten**, die durch wiederholte **Messungen** an denselben oder ähnlichen Objekten unter vorgegebenen Bedingungen erhalten wurden (VIM 2.15)

In der Alltagssprache ist die Präzision ein Synonym für **Genauigkeit**, aber in der Messwissenschaft beschreibt sie ausschließlich die zufällige Variabilität.



**Figure 10** Schematic illustration of the estimation of measurement bias. The mean of several measurement results is compared with a reference quantity value (note that the uncertainty in the reference value is not shown).

A **measurement bias** may be due e.g. to inappropriate **calibration** or to lack of **selectivity** (see section 4.5).

An estimate of the **bias** in **measurement results** produced by a laboratory can be obtained by measuring the **quantity value** of one or more **reference materials** (VIM 5.13) several times under **repeatability conditions** (VIM 2.20) or under **intermediate precision conditions** (VIM 2.22), and calculating the mean value. The estimate of **bias** is then the difference between the mean value obtained and the **reference quantity value**. Note that there will be a **measurement uncertainty** associated with the bias value due to the uncertainties in the mean value and in the **reference quantity value**.

Example: The mean value of the mass fraction of CaO in a cement **CRM** calculated from 10 **measurement results** obtained over a six month period using XRF is 63.53% with a standard deviation of the mean of 0.1%. The certified **quantity value** is 63.23% with an **expanded measurement uncertainty** (VIM 2.35) of 0.21% ( $k=2$ ). The **measurement bias** determined under **intermediate precision conditions** using this **CRM** is therefore estimated as  $63.53 - 63.23 = 0.3$ %. The **bias** can also be expressed as a relative value, i.e.  $100 \times 0.3 / 63.23 = 0.47$ %.

## 4.7 Measurement precision

closeness of agreement between **indications** or **measured quantity values** obtained by replicate **measurements** on the same or similar objects under specified conditions (VIM 2.15)

In everyday language precision is a synonym of **accuracy** but in measurement science it is restricted to describing random variability.

Die **Messpräzision** ist verwandt mit der **zufälligen Messabweichung** (VIM 2.19) und ist ein Maß dafür, wie nahe Ergebnisse beieinander liegen.

**Messergebnisse** können nicht so korrigiert werden, dass der Effekt der **zufälligen Abweichung** entfernt wird, aber die Größe der **zufälligen Abweichung** kann reduziert werden, indem man wiederholte **Messungen** macht und den Mittelwert berechnet.

Die **Messpräzision** wird numerisch über das Maß der **Unpräzision** ausgedrückt, wie z.B. die Standardabweichung, berechnet aus den Ergebnissen wiederholter **Messungen**, die unter bestimmten Bedingungen ausgeführt wurden. VIM 3 definiert drei Messbedingungen: **Wiederholbedingung** (VIM 2.20), **Vergleichbedingung** (VIM 2.22) und **erweiterte Vergleichbedingung** (VIM 2.24).

Schätzwerte für die **Wiederholpräzision** (VIM 2.21) und die **Vergleichpräzision** (VIM 2.23) werden in einem einzelnen Labor erhalten. **Wiederholbedingungen von Messungen** bezieht sich auf **Messungen**, die an Anteilen von Proben desselben Materials durch einen einzelnen Analytiker, mit demselben Verfahren, unter denselben Betriebsbedingungen, innerhalb einer kurzen Zeitspanne gemacht werden. Die **Wiederholpräzision** wird oft benutzt, um einen Schätzwert für die Variabilität der Ergebnisse innerhalb einer Serie zu erhalten. Unter **Vergleichbedingungen** werden **Messungen** an Anteilen desselben Materials mit demselben Verfahren, aber über einen längeren Zeitraum und möglicherweise von verschiedenen Analytikern, die evtl. unterschiedliche Geräte verwenden, gemacht. Die **Vergleichpräzision** wird häufig als Schätzwert für die Variabilität zwischen Serien verwendet. **Vergleichbedingungen** sind benutzerdefiniert und die verwendeten Bedingungen sollten immer aufgezeichnet werden (es ist zu beachten, dass manche Laboratorien die Bezeichnung Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors für die **Vergleichpräzision** verwenden).

Da die **Wiederholbarkeit** nur die Variation der Ergebnisse über einen kurzen Zeitraum widerspiegelt, wird hierdurch vermutlich die Variabilität der Ergebnisse unterschätzt, wenn das **Messverfahren** routinemäßig verwendet wird. Angenommen, es wurden angemessene **Vergleichbedingungen** während der **Validierung** gewählt, dann liefert die **Vergleichpräzision** einen realistischeren Schätzwert für die Langzeitvariabilität der **Messergebnisse** im Labor.

Schätzwerte für die **erweiterte Vergleichpräzision** (VIM 2.) erhält man aus **Messergebnissen** verschiedener Laboratorien. **Erweiterte Vergleichbedingungen** beziehen sich auf **Messungen** an Anteilen desselben Materials durch verschiedene Analytiker an verschiedenen Orten. In ‚gemeinschaftlichen‘ (engl. collaborative) Validierungsstudien (*Anm. d. Übers.: Validierungsringversuchen*) wird dasselbe **Messverfahren** von allen teilnehmenden Laboratorien verwendet. Die Bezeichnung ‚**erweiterte Vergleichbedingung**‘ wird aber auch für Ringversuche verwendet, bei denen verschiedene **Messverfahren**

**Measurement precision** is related to **random measurement error** (VIM 2.19) and is a measure of how close results are to one another.

**Measurement results** cannot be corrected to remove the effect of **random error** but the size of the **random error** can be reduced by making replicate **measurements** and calculating the mean value.

**Measurement precision** is expressed numerically using measures of *imprecision* such as the standard deviation calculated from results obtained by carrying out replicate **measurements** on a suitable material under specified conditions. VIM 3 defines three measurement conditions: **repeatability condition** (VIM 2.20), **intermediate precision condition** (VIM 2.22) and **reproducibility condition** (VIM 2.24).

Estimates of **measurement repeatability** (VIM 2.21) and **intermediate measurement precision** (VIM 2.23) are obtained in a single laboratory. **Repeatability condition of measurement** refers to **measurements** being made on portions of the same material by a single analyst, using the same procedure, under the same operating conditions over a short time period. **Measurement repeatability** is often used to provide an estimate of within-batch variability in results. Under **intermediate measurement conditions**, **measurements** are made on portions of the same material using the same procedure, but over an extended time period and possibly by different analysts who may be using different pieces of equipment. **Intermediate measurement precision** is often used to provide an estimate of between-batch variability. **Intermediate measurement conditions** are user-defined and the conditions used should always be recorded (note that some laboratories use the term within-laboratory reproducibility for **intermediate precision**).

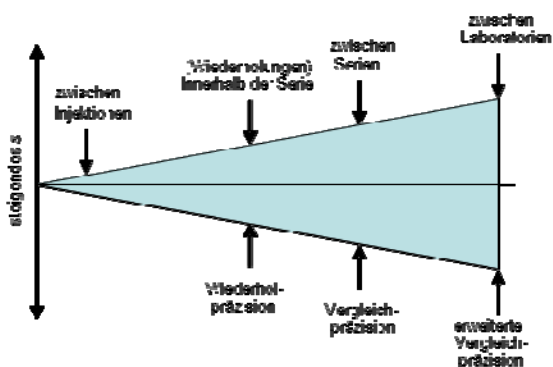
Since **measurement repeatability** only reflects the variation in results over a short time period it is likely to underestimate the variability in results obtained when the **measurement procedure** is used routinely. Assuming appropriate **intermediate measurement conditions** have been used during the **validation** study, the **intermediate measurement precision** provides a more realistic estimate of the long-term variability of **measurement results** in the laboratory.

Estimates of **measurement reproducibility** (VIM 2.25) are obtained from **measurement results** produced at different laboratories. **Reproducibility condition of measurement** refers to **measurements** being made on portions of the same material by different analysts working in different locations. In ‘collaborative’ validation studies the same **measurement procedure** is used at all the participating laboratories. However, the term ‘reproducibility condition’ also applies to interlaboratory comparisons where different **measurement procedures** may be used for the same **measurand** (VIM 2.24, Note 1), for example in a proficiency testing scheme. Ther-



für dieselbe **Messgröße** verwendet werden können (VIM 2.24, Anm. 1), z.B. in einem System von Eignungstestingversuchen. Deshalb ist es essentiell, die Bedingungen zu spezifizieren, unter denen die **erweiterte Vergleichbarkeit** ermittelt wurde.

Abbildung 11 veranschaulicht die Beziehung zwischen **Wiederholpräzision**, **Vergleichpräzision** und **erweiterter Vergleichpräzision** anhand der beobachteten Unpräzision, die als Standardabweichung,  $s$ , abgeschätzt wird. In der Abbildung bezieht sich ‚zwischen Injektionen‘ auf die Wiederholung nur des Endmessschrittes eines vielstufigen **Messverfahrens** (z.B. wiederholte Injektionen von Anteilen einer Testlösung in einen Gaschromatographen). Die Wiederholung dieser Aktion würde die **Wiederholpräzision** des Endmessschrittes liefern, würde aber die Effekte **zufälliger Abweichungen** bei jedweder Probenvorbereitung oder bei Clean-up-Schritten ausschließen. ‚Wiederholungen innerhalb der Serie‘ repräsentieren die Wiederholung des gesamten **Messverfahrens** unter **Wiederholbedingungen**.



**Abbildung 11** Schematische Darstellung der erwarteten Beziehung zwischen Präzisionsschätzungen, die unter verschiedenen Messbedingungen erhalten werden. So wie die Bedingungen variabler werden (z.B. von der Wiederholung nur eines Teils des Messverfahrens (‚zwischen Injektionen‘) zur Wiederholung des gesamten Messverfahrens unter Wiederhol- oder Vergleichbedingungen) wird die Standardabweichung der Ergebnisse im Allgemeinen größer.

## 4.8 Messgenauigkeit

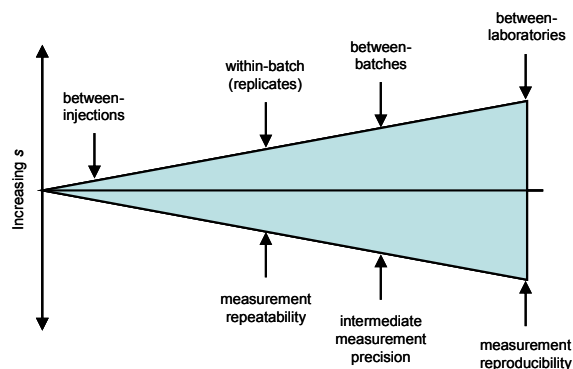
Ausmaß der Annäherung eines **Messwerts** an einen **wahren Wert** einer **Messgröße** (VIM 2.13)

Im allgemeinen Sprachgebrauch außerhalb der **Metrologie** ist **Genauigkeit** ein Synonym für Präzision und in Anmerkung 3 von VIM 2.13 wird gesagt, dass **Messgenauigkeit** ‚manchmal als Ausmaß der Übereinstimmung zwischen **Messwerten**‘ verstanden wird. Dieser Gebrauch ist in der analytischen Chemie nicht akzeptabel.

Die **Messgenauigkeit** beschreibt, wie nahe ein *einzelnes Messergebnis* dem **wahren Wert der Größe** (VIM 2.11) ist. **Genauigkeit** beinhaltet damit den Effekt sowohl der **Präzision** als auch der **Richtig-**

fore it is essential that the conditions under which **reproducibility** is evaluated are specified.

Figure 11 illustrates the relationship between **measurement repeatability**, **intermediate measurement precision** and **measurement reproducibility** in terms of the observed imprecision, which is estimated as a standard deviation,  $s$ . In the figure, ‚between-injections‘ refers to replication of only the end measurement step of a multistage **measurement procedure** (e.g. repeat injections of portions of a test solution onto a gas chromatograph). Replicating this action would give the **measurement repeatability** of the final measurement stage, but would exclude the effect of **random errors** associated with any sample pre-treatment or clean-up steps. ‚Within-batch replicates‘ represents replication of the whole **measurement procedure** under **repeatability conditions**.



**Figure 11** Schematic diagram illustrating the expected relationship between precision estimates obtained under different measurement conditions, shown in terms of the magnitude of the observed imprecision. As the conditions of measurement become more variable (e.g. moving from replicating only part of the measurement procedure (‚between-injections‘) to replicating the entire measurement procedure under repeatability or intermediate precision conditions) the standard deviation of measurement results generally increases.

## 4.8 Measurement accuracy

closeness of agreement between a **measured quantity value** and a **true quantity value** of a **measurand** (VIM 2.13)

In common usage outside the field of **metrology**, accuracy is a synonym of precision and in note 3 of VIM 2.13 it is stated that **measurement accuracy** is sometimes understood as ‚closeness of agreement between **measured quantity values**‘. This usage is unacceptable in analytical chemistry.

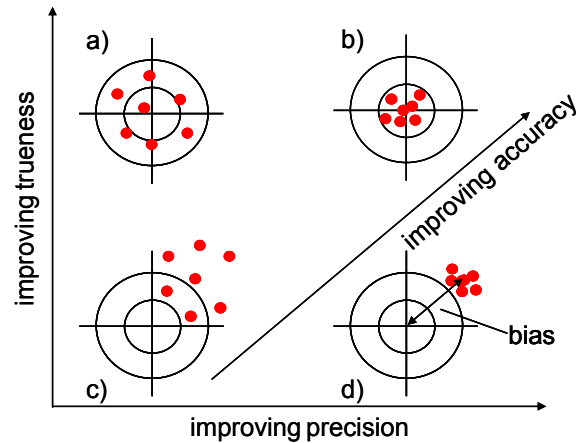
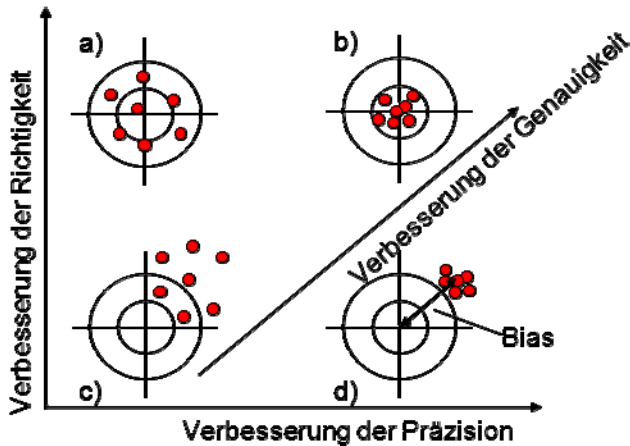
**Measurement accuracy** describes how close a *single measurement result* is to the **true quantity value** (VIM 2.11). **Accuracy** therefore includes the effect of both **precision** and **trueness**. **Accuracy**

keit. **Genauigkeit** kann nicht als numerischer Wert angegeben werden, aber **Messergebnisse** werden ‚genauer‘ genannt, wenn die **Messabweichungen** und damit die **Messunsicherheiten** reduziert werden, wie das in Abbildung 12 dargestellt ist.

Die **Messgenauigkeit** kann nicht dazu verwendet werden, um die Zuverlässigkeit von **Messergebnissen** zu quantifizieren. Hier ist eine Schätzung der **Messunsicherheit** erforderlich (siehe Kapitel 3).

cannot be given a numerical value but **measurement results** are said to be ‘more accurate’ when the **measurement errors**, and therefore the **measurement uncertainty**, are reduced as illustrated in Figure 12.

**Measurement accuracy** cannot be used to give a quantitative indication of the reliability of **measurement results**. Here an estimate of **measurement uncertainty** is required (see chapter 3).



**Abbildung 12** Die ‘Schüsse’ auf die Zielscheibe repräsentieren Einzelmessergebnisse; der Referenzwert ist der Mittelpunkt der Zielscheibe. Die beste Genauigkeit (kleinste Messunsicherheit) wird im Fall b) erreicht, wo die Einzelergebnisse alle nahe am Referenzwert liegen. In den Fällen a) und b) gibt es keinen signifikanten Bias, da die Ergebnisse alle um das Zentrum der Zielscheibe gruppiert sind. Die Präzision ist jedoch im Fall a) schlechter, da die Ergebnisse breiter gestreut sind. Die Präzision im Fall d) ist ähnlich zu der im Fall b). Es gibt jedoch einen signifikanten Bias im Fall d), da alle Ergebnisse außerhalb des Zentrums im selben Bereich der Zielscheibe liegen. Die Genauigkeit ist im Fall c) am schlechtesten, da die Ergebnisse breit streuen und auf der rechten Seite der Zielscheibe liegen.

**Figure 12** The ‘shots’ on the target represent individual measurement results; the reference quantity value is the centre of the target. The best accuracy (lowest measurement uncertainty) is achieved in case b) where the individual results are all close to the reference value. In cases a) and b) there is no significant bias as the results are all clustered in the centre of the target. However, the precision is poorer in case a) as the results are more widely scattered. The precision in case d) is similar to that in case b). However, there is a significant bias in case d) as all the results are off-set from the centre in the same area of the target. The accuracy is poorest in case c) as the results are widely scattered and are off-set to the right of the target.

# Anhang

**Tabelle A 1** In diesem Leitfaden behandelte Begriffe, Synonyme und ihre Fundstelle im VIM 3. Der fett gedruckte Begriff ist der bevorzugte. Die VIM Fundstelle ist fett gedruckt für Begriffe, deren vollständige Definition in diesem Leitfaden aufgeführt ist.

Begriff	Synonym	VIM 3 Fundstelle
abgeleitete Größe		1.5
abgeleitete Einheit		1.11
Anzeige		4.1
anzeigendes Messinstrument	Messgerät mit direkter Ausgabe	3.3
Austauschbarkeit eines Referenzmaterials		5.15
Basisgröße		1.4
Basiseinheit		1.10
Bezugsnormal		5.6
Bias der Messung		2.18
Einflussgröße		2.52
Eingangsgröße des Modells der Messung	Eingangsgröße	2.50
Einheitensystem		1.13
Empfindlichkeit		4.12
Ermittlungsmethode A der Messunsicherheit		2.28
Ermittlungsmethode B der Messunsicherheit		2.29
erweiterte Messunsicherheit	Erweiterte Unsicherheit	2.35
erweiterte Vergleichbedingung		2.24
erweiterte Vergleichpräzision		2.25
Erweiterungsfaktor		2.38
Eigenunsicherheit		2.27
Gebrauchsnormal		5.7
Größe		1.1
Größenart	Art einer Größe	1.2
Größensystem		1.3
Größenwert		1.19
Hintergrundanzeige		4.2
Höchstwert der Messunsicherheit		2.34
Internationales Einheitensystem	SI	1.16
Internationales Größensystem	ISQ	1.6
Internationales Normal		5.2
intrinsisches Normal		5.10

Begriff	Synonym	VIM 3 Fundstelle
Kalibrierdiagramm		4.30
Kalibrierhierarchie		2.40
Kalibrierkurve		4.31
Kalibriernormal		5.12
Kalibrierung		2.39
kombinierte Standardmessunsicherheit	Kombinierte Standardunsicherheit	2.31
Korrektion		2.53
Maßeinheit	Einheit im Messwesen, Einheit	1.9
Maßverkörperung		3.6
Messabweichung	Abweichung	2.16
Messbereich		4.7
Messergebnis		2.9
Messgenauigkeit	Genauigkeit	2.13
Messgerät		3.1
Messgerätedrift		4.21
Messgröße		2.3
Messmethode		2.5
Messpräzision	Präzision	2.15
Messprinzip		2.4
Messrichtigkeit	Richtigkeit	2.14
Messsystem		3.2
Messung		2.1
Messunsicherheit	Unsicherheit	2.26
Messunsicherheitsbilanz		2.33
Messverfahren		2.6
Messwert		2.10
Metrologie		2.2
metrologische Rückführbarkeit	messtechnische Rückführbarkeit	2.41
metrologische Rückführbarkeit auf eine Einheit	messtechnische Rückführbarkeit auf eine Einheit	2.43
metrologische Rückführungskette	messtechnische Rückführungskette	2.42
metrologische Vergleichbarkeit von Messergebnissen	metrologische Vergleichbarkeit	2.46
metrologische Verträglichkeit von Messergebnissen	metrologische Verträglichkeit	2.47
Modell der Messung		2.48
Nachweisgrenze		4.18
nationales Normal		5.3
Nennwert		4.6

<b>Begriff</b>	<b>Synonym</b>	<b>VIM 3 Fundstelle</b>
<b>Nominalmerkmal</b>		<b>1.30</b>
<b>Normal</b>	etalon	<b>5.1</b>
<b>Primärnormal</b>		5.4
<b>Primärmessverfahren</b>		<b>2.8</b>
<b>Referenzmaterial</b>	RM	5.13
<b>Referenzmessverfahren</b>		<b>2.7</b>
<b>Referenzwert</b>		<b>5.18</b>
<b>Reisenormal</b>		5.8
<b>relative Standardmessunsicherheit</b>	relative Standardunsicherheit	2.32
<b>Sekundärnormal</b>		5.5
<b>Selektivität</b>		<b>4.13</b>
<b>Standardmessunsicherheit</b>	Standardunsicherheit	2.30
<b>systematische Messabweichung</b>	systematische Abweichung	2.17
<b>Validierung</b>		<b>2.45</b>
<b>Vergleichbedingung</b>		2.22
<b>Vergleichpräzision</b>		2.23
<b>Verifizierung</b>		<b>2.44</b>
<b>visuell anzeigendes Messgerät</b>		3.4
<b>wahrer Wert einer Größe</b>	wahrer Wert	2.11
<b>Wiederholbedingung</b>		2.20
<b>Wiederholpräzision</b>		2.21
<b>zertifiziertes Referenzmaterial</b>	ZRM	5.14
<b>zufällige Messabweichung</b>		2.19

# Appendix

**Table A 1** Concepts discussed in this Guide, synonyms and the VIM reference. Concept in bold is the preferred term. The VIM reference is shown in bold for concepts where the full definition is given in this Guide.

Concept	Synonym	VIM 3 Reference
<b>base quantity</b>		1.4
<b>base unit</b>		1.10
<b>blank indication</b>	background indication	4.2
<b>calibration</b>		<b>2.39</b>
<b>calibration curve</b>		4.31
<b>calibration diagram</b>		4.30
<b>calibration hierarchy</b>		2.40
<b>calibrator</b>		<b>5.12</b>
<b>certified reference material</b>	CRM	5.14
<b>combined standard measurement uncertainty</b>	combined standard uncertainty	2.31
<b>commutability of a reference material</b>		<b>5.15</b>
<b>correction</b>		2.53
<b>coverage factor</b>		2.38
<b>definitional uncertainty</b>		2.27
<b>derived quantity</b>		1.5
<b>derived unit</b>		1.11
<b>detection limit</b>	limit of detection	<b>4.18</b>
<b>displaying measuring instrument</b>		3.4
<b>expanded measurement uncertainty</b>	expanded uncertainty	2.35
<b>indicating measuring instrument</b>		3.3
<b>indication</b>		<b>4.1</b>
<b>influence quantity</b>		2.52
<b>input quantity in a measurement model</b>	input quantity	2.50
<b>instrumental drift</b>		<b>4.21</b>
<b>intermediate measurement precision</b>	intermediate precision	2.23
<b>intermediate precision condition of measurement</b>	intermediate precision condition	2.22
<b>international measurement standard</b>		5.2
<b>International System of Quantities</b>	ISQ	<b>1.6</b>
<b>International System of Units</b>	SI	1.16
<b>intrinsic measurement standard</b>	intrinsic standard	5.10
<b>kind of quantity</b>	kind	1.2

<b>Concept</b>	<b>Synonym</b>	<b>VIM 3 Reference</b>
material measure		3.6
measurand		<b>2.3</b>
measured quantity value	value of a measured quantity, measured value	<b>2.10</b>
measurement		<b>2.1</b>
measurement accuracy	accuracy of measurement, accuracy	<b>2.13</b>
measurement bias	bias	2.18
measurement error	error of measurement, error	<b>2.16</b>
measurement method	method of measurement	2.5
measurement model	model of measurement, model	2.48
measurement precision	precision	<b>2.15</b>
measurement principle	principle of measurement	2.4
measurement procedure		<b>2.6</b>
measurement repeatability	repeatability	2.21
measurement reproducibility	reproducibility	2.25
measurement result	result of measurement	<b>2.9</b>
measurement standard	etalon	<b>5.1</b>
measurement trueness	trueness of measurement, trueness	<b>2.14</b>
measurement uncertainty	uncertainty of measurement, uncertainty	<b>2.26</b>
measurement unit	unit of measurement, unit	<b>1.9</b>
measuring instrument		<b>3.1</b>
measuring interval	working interval	<b>4.7</b>
measuring system		<b>3.2</b>
metrological comparability of measurement results	metrological comparability	<b>2.46</b>
metrological compatibility of measurement results	metrological compatibility	<b>2.47</b>
metrological traceability		<b>2.41</b>
metrological traceability chain	traceability chain	2.42
metrological traceability to a measurement unit	metrological traceability to a unit	2.43
metrology		<b>2.2</b>
national measurement standard	national standard	5.3
nominal property		<b>1.30</b>
nominal quantity value	nominal value	<b>4.6</b>
primary reference measurement procedure	primary reference procedure	<b>2.8</b>
primary measurement standard	primary standard	5.4
quantity		<b>1.1</b>
quantity value	value of a quantity, value	<b>1.19</b>

<b>Concept</b>	<b>Synonym</b>	<b>VIM 3 Reference</b>
random measurement error	random error of measurement, random error	2.19
reference material	RM	5.13
reference measurement procedure		2.7
reference measurement standard	reference standard	5.6
reference quantity value	reference value	5.18
relative standard measurement uncertainty		2.32
repeatability condition of measurement	repeatability condition	2.20
reproducibility condition of measurement	reproducibility condition	2.24
secondary measurement standard	secondary standard	5.5
selectivity of a measuring system	selectivity	4.13
sensitivity of a measuring system	sensitivity	4.12
standard measurement uncertainty	standard uncertainty of measurement, standard uncertainty	2.30
system of quantities		1.3
system of units		1.13
systematic measurement error	systematic error of measurement, systematic error	2.17
target measurement uncertainty	target uncertainty	2.34
travelling measurement standard	travelling standard	5.8
true quantity value	true value of a quantity, true value	2.11
type A evaluation of measurement uncertainty	type A evaluation	2.28
type B evaluation of measurement uncertainty	type B evaluation	2.29
uncertainty budget		2.33
validation		2.45
verification		2.44
working measurement standard	working standard	5.7



# Literatur / References

---

1. International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), ISO/IEC Guide 99:2007, International Organization for Standardization (ISO)/International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva, 2007
2. International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), JCGM 200:2008, Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM), 2008, [www.bipm.org](http://www.bipm.org)
3. International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), JCGM 200:2008 Corrigendum, Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM), 2010, [www.bipm.org](http://www.bipm.org)
4. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, ISO/IEC 17025:2005, International Organization for Standardization (ISO)/International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva, 2005
5. Conformity assessment – General requirements for proficiency testing, ISO/IEC 17043:2010, International Organization for Standardization (ISO)/International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva, 2010
6. General requirements for the competence of reference material producers, ISO Guide 34:2009, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2009
7. Reference materials – General and statistical principles for certification, ISO Guide 35:2006, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2006
8. International vocabulary of basic and general terms in metrology, 2nd Edition, ISBN 92-67-10175, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 1993
9. Medical laboratories – Particular requirements for quality and competence, ISO 15189:2007, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2007
10. Use of litre (L) with the International System of Units, Bureau International des Poids et Mesures, The International System of Units (SI), 8th edition, section 4.1, Table 6, 2006, [www.bipm.org](http://www.bipm.org)
11. Bureau International des Poids et Mesures, The International System of Units (SI), 8th edition, 2006, [www.bipm.org](http://www.bipm.org)
12. Council Directive 80/181/EEC of 20 December 1979 on the approximation of the laws of the Member States relating to units of measurement and on the repeal of Directive 71/354/EEC, Official Journal L 039, 15/02/1980, p40-50
13. In vitro diagnostic medical devices – Measurement of quantities in biological samples – Metrological traceability of values assigned to calibrators and control materials, ISO 17511:2003, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2003
14. Directive 98/79/EC of the European Parliament and of the Council of 27 October 1998 on *in vitro* diagnostic medical devices, Official Journal L 331, 07/12/1998, p1-37
15. JCTLM Database of higher-order reference materials, measurement methods/procedures and services, [www.bipm.org/jctlm/](http://www.bipm.org/jctlm/)
16. S. S-C. Tai and M. J. Welch, Development and evaluation of a candidate reference method for the determination of total cortisol in human serum using ID-LC/MS and LC/MS/MS, *Anal. Chem.*, **76**, 1008-1014, 2004
17. S. L. R. Ellison, B. King, M. Rösslein, M. Salit, A. Williams, Eurachem/CITAC Guide: Traceability in chemical measurement – A guide to achieving comparable results in chemical measurement, 2003, [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)
18. G. Schumann et al., International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine (IFCC) primary reference procedures for the measurement of catalytic activity concentrations of enzymes at 37 degrees C. Part 5. Reference procedure for the measurement of catalytic concentration of aspartate aminotransferase, *Clin. Chem. Lab. Med.* **40**, 725-733, 2002
19. Dried milk and dried milk products – Determination of fat content – Gravimetric method (Reference method), ISO 1736:2008, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2008

20. P. De Bièvre, R. Dybkaer, A. Fajgelj, D. B. Hibbert, Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation, (IUPAC Provisional Recommendations 2009), [www.iupac.org](http://www.iupac.org)
21. R. Davis, The SI unit of mass, *Metrologia*, **40**, 299-305, 2003
22. Certificate of analysis, ERM<sup>®</sup> - DA470k/IFCC, 2009, <http://irmm.jrc.ec.europa.eu>
23. V. Barwick and S. Wood, Meeting the traceability requirements of ISO 17025, 3rd ed., ISBN 0-948926-23-6, LGC, Teddington, 2005, [www.nmschembio.org.uk](http://www.nmschembio.org.uk)
24. Guidelines for the selection and use of reference materials, 2005, ILAC-G9:2005, [www.ilac.org](http://www.ilac.org)
25. Reference materials – Contents of certificates and labels, ISO Guide 31, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2000
26. Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995), ISO/IEC Guide 98-3, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2008
27. S. L. R. Ellison, M. Rösslein, A. Williams (Eds), Eurachem/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd ed., 2000, ISBN 0 948926 15 5, [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)
28. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation, Eurolab 2007/1, 2007, [www.eurolab.org](http://www.eurolab.org)
29. Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation, ISO 21748:2010, International Organization for Standardization (ISO), Geneva, 2010
30. Commission Directive 2009/90/EC of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status, Official Journal L 201, 07/08/2009, p36-38
31. Directive 2008/105/EE of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, Official Journal L 348, 24/12/08, p84-97
32. Eurachem Guide: The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics, 1998, ISBN 0 948926 12 0, [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org)
33. L. A. Currie, Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995), *Pure Appl. Chem.*, **67**, 1699 – 1723, 1995
34. J. Vessman, R. I. Stefan, J. F. van Staden, K. Danzer, W. Lindner, D. Thorburn Burns, A. Fajgelj, and H. Müller, Selectivity in analytical chemistry, (IUPAC Recommendations 2001), *Pure Appl. Chem.*, **73**, 1381–1386, 2001