



Messunsicherheit

Vorstellung des DEV-Leitfadens und
Erkenntnisse aus Ringversuchen zur
Trinkwasseranalytik

Dr.-Ing. Michael Koch

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart
Abteilung Hydrochemie
Bandtäle 2
D-70569 Stuttgart
Tel.: 0711 685 5444 / Fax: 0711 685 7809
E-Mail: Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de



Messunsicherheit

- Brandaktuelles Thema
- Jedes akkreditierte Labor muss seine Messunsicherheiten abschätzen können
- Das im GUM und im EURACHEM/CITAC-Guide beschriebene Verfahren ist sehr komplex und aufwändig
- Der Normenausschuss „Wasseranalytik“ hat beschlossen, einen Leitfaden zu erarbeiten, mit dessen Hilfe man aus Validierungsdaten Messunsicherheiten abschätzen kann





DEV A0-4: Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten

- Publiziert im Januar 2006
- Beruht hauptsächlich auf dem NORDTEST-“Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories“
- Prinzipien wurden bereits auf der AQS-Jahrestagung 2003/2004 vorgestellt.



Messunsicherheit und Kundenanforderungen

- Die Qualität eines Analyseergebnisses kann nur vor dem Hintergrund der Anforderungen des Kunden an die Qualität der Analytik beurteilt werden.
- In vielen Fällen können die Kunden des Labors aber solche Anforderungen nicht spezifizieren.
- Dann ist das Labor gefordert, selbst sinnvolle Qualitätsanforderungen ggf. gemeinsam mit dem Kunden festzulegen.



Messunsicherheiten als Qualitätsindikator

- Man könnte versucht sein zu meinen, dass das Labor mit der kleinsten Messunsicherheit das beste Labor ist.
- Dies ist nicht nur unsinnig (die Messunsicherheit muss nur die Anforderungen erfüllen!) sondern gefährlich
- Dies führt früher oder später zu unsinnigen Angaben (und der ganze Aufwand war umsonst)
- **Nutzen Sie die Messunsicherheit nicht als Wettbewerbsinstrument!**

5

M. Koch: Messunsicherheit – AQS-Jahrestagung 2005/2006



Wie werden Messunsicherheiten angegeben?

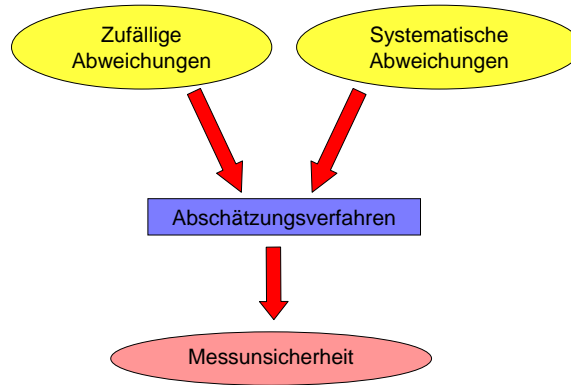
- Als Bereich, innerhalb dessen der „wahre“ Wert mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit (Vertrauensniveau) erwartet wird.
- Die Angabe des Vertrauensniveaus ist unverzichtbar
 - Standardunsicherheit u : Vertrauensniveau der Standardabweichung (also 68,3%)
 - Erweiterte Unsicherheit U : Multiplikation von u mit einem Faktor k . $k=2$ ergibt ein Vertrauensniveau von ca. 95%.
 - Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird eine Angabe mit $k=2$ empfohlen

6

M. Koch: Messunsicherheit – AQS-Jahrestagung 2005/2006



Ansatz zur Abschätzung

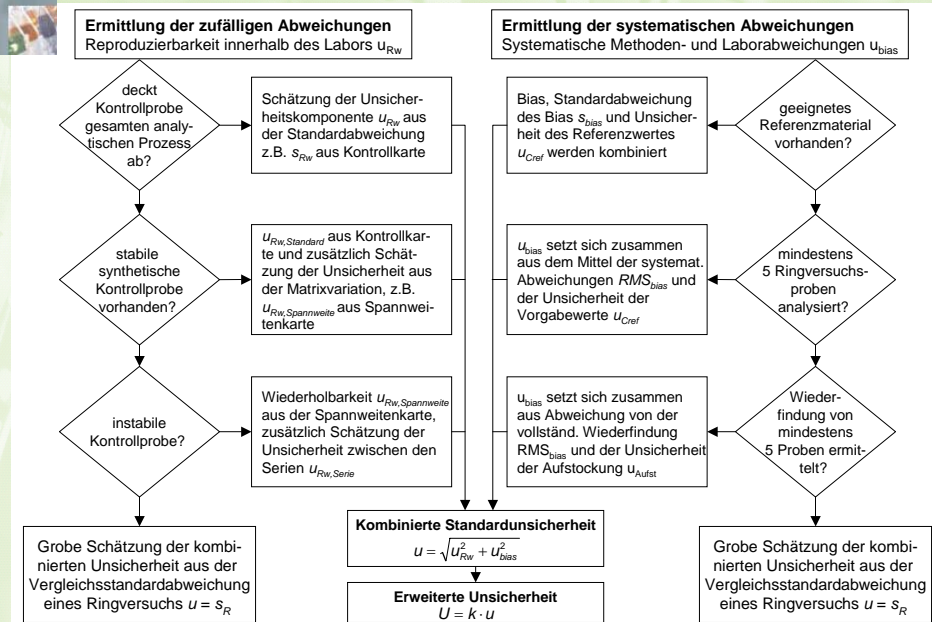


7

M. Koch: Messunsicherheit – AQS-Jahrestagung 2005/2006



Ablauf



8

M. Koch: Messunsicherheit – AQS-Jahrestagung 2005/2006



Ermittlung der zufälligen Abweichungen Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors u_{RW}

- Ermittlung unter den Bedingungen, die auch bei der Routineanalytik gelten
 - Keine Wiederholbedingungen
 - Keine Vergleichsbedingungen
 - Sondern Zwischenbedingungen
- Diese Bedingungen gelten z.B. für Regelkarten

u_{RW} – Fall 1: Kontrollproben, die die gesamte Analytik abdecken

- wenn
 - die Kontrollprobe den gesamten analytischen Bereich abdeckt und
 - die Matrices der Kontrollprobe und der Routineproben ähnlich sind
- dann kann R_w direkt aus der Analytik der Kontrollproben (Regelkarte) abgeschätzt werden.
- Bei großen Konzentrationsbereichen sollten mehrere Kontrollproben unterschiedlicher Konzentration verwendet werden

		Wert	rel. Unsicherheit	Kommentar
Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors R_w				
Kontrollprobe 1 $\bar{X} = 20,01 \mu\text{g/l}$	S_{RW}	Standardabweichung 0,5 $\mu\text{g/l}$	2,5 %	aus 75 Messungen im Jahr 2005
Kontrollprobe 2 $\bar{X} = 250,3 \mu\text{g/l}$	S_{RW}	Standardabweichung 3,7 $\mu\text{g/l}$	1,5 %	aus 50 Messungen im Jahr 2005
Andere Komponenten		---		

u_{Rw} – Fall 2: Kontrollproben, für verschiedene Matrices und Konzentrationen

- wenn
 - eine synthetische Kontrollprobe verwendet wird und
 - die Matrices der Kontrollprobe und der Routineproben **nicht** ähnlich sind
- dann müssen die Unsicherheitsbeiträge, die aus den verschiedenen Matrices resultieren, zusätzlich einbezogen werden
- Diese können aus der Wiederholbarkeit bei verschiedenen Matrices (Spannweitenregelkarte) abgeschätzt werden

		Wert	$u(x)$	Kommentar
Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors R_w				
low level (2-15 µg/l)	S_{Rw}	0,5 µg/l aus der Mittelwert-Regelkarte 0,37 µg/l aus der Spannweiten-Regelk.	0,6 µg/l	Absolut: $u(x) = \sqrt{0,5^2 + 0,37^2}$
high level (>15 µg/l)	S_{Rw}	1,5 % aus der Mittelwert-Regelkarte 3,6 % aus der Spannweiten-Regelk.	3,9 %	Relativ: $u(x) = \sqrt{1,5\%^2 + 3,6\%^2}$

Die Wiederholbarkeit (der Kontrollprobe) geht hier doppelt mit ein!!

11

M. Koch: Messunsicherheit – AQS-Jahrestagung 2005/2006



u_{Rw} – Fall 3: Instabile Kontrollproben

- wenn
 - es keine stabile Kontrollprobe gibt (z.B. Sauerstoffmessung)
- dann können zunächst nur Unsicherheitsbeiträge aus der Wiederholbarkeit (Spannweitenregelkarte) abgeschätzt werden
- die Langzeit-Komponenten (von Serie zu Serie) müssen beispielsweise über eine Expertenschätzung aus der Erfahrung hinzugefügt werden

		Wert	$u(x)$	Kommentar
Reproduzierbarkeit innerhalb des Labors R_w				
Doppelmessungen an realen Proben	s_r	$s = 0,024$ mg/l Mittelwert: 7,53 mg/l	0,32 %	aus 50 Messungen
Abgeschätzte Variation durch Differenzen in der Kalibrierung		$s = 0,5$ %	0,5 %	basierend auf Erfahrung
Kombinierte Unsicherheit für R_w Wiederholbarkeit + Reproduzierbarkeit der Kalibrierung		$\sqrt{0,32\%^2 + 0,5\%^2} = 0,59\%$		

12

M. Koch: Messunsicherheit – AQS-Jahrestagung 2005/2006



Ermittlung der systematischen Methoden- und Laborabweichung

- kann abgeschätzt werden aus
 - der Analytik von zertifizierten Referenzmaterialien
 - der Teilnahme an Ringversuchen
 - aus Wiederfindungsexperimenten
- Quellen für systematische Abweichungen sollten, wenn möglich, immer eliminiert werden
- Wenn die systematische Abweichung signifikant ist und auf zuverlässigen Daten (z.B. ZRM) basiert, sollte das Messergebnis entsprechend korrigiert werden
- Systematische Abweichungen können von der Matrix abhängen. Dies kann durch die Verwendung von in der Matrix unterschiedlichen Referenzmaterialien geprüft werden.

13

M. Koch: Messunsicherheit – AQS-Jahrestagung 2005/2006

u_{bias} - Komponenten der Unsicherheit

- Die Abweichung selbst (in % Differenz vom Vorgabewert bzw. zertifizierten Wert)
- Die Unsicherheit des Vorgabewerts bzw. zertifizierten Werts $u(C_{ref})$
- u_{bias} kann abgeschätzt werden aus:

$$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2} \quad \text{mit} \quad RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n_R}}$$
- bzw. wenn nur ein ZRM verwendet wird:

$$u_{bias} = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n_M}}\right)^2 + u(C_{ref})^2}$$

14

M. Koch: Messunsicherheit – AQS-Jahrestagung 2005/2006

u_{bias} – Fall 1: Verwendung eines zertifizierten Referenzmaterials

- Das Referenzmaterial sollte in mindestens 5 Serien mitanalysiert worden sein.
- Beispiel: Zertifizierter Wert: $11,5 \pm 0,5$ (95% Vertrauensintervall)

Unsicherheitskomponente aus der Unsicherheit des zertifizierten Werts

Umrechnung des Vertrauensintervalls in Standardunsicherheit	Das Vertrauensintervall ist $\pm 0,5$. Division durch 1,96 ergibt die Standardunsicherheit: $0,5/1,96=0,26$
Umrechnung in relative Unsicherheit $u(C_{ref})$	$100 \cdot (0,26/11,5) = 2,21\%$

u_{bias} – Fall 1: Verwendung eines zertifizierten Referenzmaterials

- Quantifizierung der Abweichung
 - das ZRM wurde 12 mal analysiert. Die Mittelwert liegt bei 11,9 mit einer Standardabweichung von 2,2%
 - damit ergibt sich:

$$bias = 100 \cdot (11,9 - 11,5) / 11,5 = 3,48\% \quad \text{und}$$

$$s_{bias} = 2,2\% \quad \text{mit} \quad n_M = 12$$

- Die Standardunsicherheit ist damit:

$$u_{bias} = \sqrt{(bias)^2 + \left(\frac{s_{bias}}{\sqrt{n_M}}\right)^2} + u(C_{ref})^2 =$$

$$\sqrt{(3,48\%)^2 + \left(\frac{2,2\%}{\sqrt{12}}\right)^2} + 2,21\%^2 = 4,2\%$$

u_{bias} – Fall 2: Verwendung mehrerer zertifizierter Referenzmaterialien

- Quantifizierung der Abweichung
 - Abweichung ZRM1 ist 3,48%, $s=2,2\%$ ($n_M=12$), $u(C_{ref})=2,21\%$
 - Abweichung ZRM2 ist -0,9%, $s=2,0\%$ ($n_M=7$), $u(C_{ref})=1,8\%$
 - Abweichung ZRM3 ist 2,4%, $s=2,8\%$ ($n_M=10$), $u(C_{ref})=1,8\%$
 - RMS_{bias} ist dann:

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n_R}} = \sqrt{\frac{3,48\%^2 + (-0,9\%)^2 + 2,4\%^2}{3}} = 2,5\%$$

- und die mittlere Unsicherheit des zertifizierten Wertes $u(C_{ref})$: 1,9%
- Damit ist die gesamte Standardunsicherheit der Abweichung:

$$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{ref})^2} = \sqrt{2,5\%^2 + 1,9\%^2} = 3,1\%$$

u_{bias} – Fall 3: Verwendung von Ringversuchsergebnissen

- Um ein einigermaßen klares Bild der Abweichungen eines Labor zu bekommen, sollte das Labor an mindestens sechs Ringversuchsproben innerhalb eines angemessenen Zeitraums analysiert haben

Unsicherheitskomponente aus der Unsicherheit des Vorgabewerts		
Daten der Ringversuche	$S_{R,1} = 3,1\%$, $n_{T,1} = 28$ $S_{R,2} = 4,8\%$, $n_{T,2} = 28$ $S_{R,3} = 7,6\%$, $n_{T,3} = 28$ $S_{R,4} = 5,3\%$, $n_{T,4} = 35$ $S_{R,5} = 6,9\%$, $n_{T,5} = 35$ $S_{R,6} = 8,4\%$, $n_{T,6} = 35$	$u(C_{ref})_1 = 0,73\%$ $u(C_{ref})_2 = 1,13\%$ $u(C_{ref})_3 = 1,80\%$ $u(C_{ref})_4 = 1,12\%$ $u(C_{ref})_5 = 1,46\%$ $u(C_{ref})_6 = 1,77\%$
$u(C_{ref})_i = 1,25 \cdot \frac{S_{R,i}}{\sqrt{n_{T,i}}}$		
$u(C_{ref}) = \frac{\sum u(C_{ref})_i}{n_R}$		$u(C_{ref}) = 1,34\%$

u_{bias} – Fall 3: Verwendung von Ringversuchsergebnissen

- Quantifizierung der Abweichung
 - Die Abweichung betrug in den 6 Proben: 2%, 7%, -2%, 3%, 6% und 5%
 - Damit ergibt sich RMS_{bias} zu:

$$RMS_{\text{bias}} = \sqrt{\frac{\sum (bias_i)^2}{n_R}} = \sqrt{\frac{2\%^2 + 7\%^2 + (-2\%)^2 + 3\%^2 + 6\%^2 + 5\%^2}{6}} = 4,6\%$$

- Damit ist die gesamte Standardunsicherheit der Abweichung:

$$u_{\text{bias}} = \sqrt{RMS_{\text{bias}}^2 + u(C_{\text{ref}})^2} = \sqrt{4,6\%^2 + 1,3\%^2} = 4,8\%$$

u_{bias} – Fall 4: Aus Wiederfindungsversuchen

- Die Wiederfindung von Aufstockungen von Proben während der Validierung kann wertvolle Informationen für die Abschätzung systematischer Abweichungen liefern.
- Beispiel: Aufstockungen in 6 verschiedenen Matrices ergaben Wiederfindungen von 95%, 98%, 97%, 96%, 99% und 96%. Die Aufstockung wurde mit einer Mikropipette zugegeben.

Unsicherheitskomponente aus der Aufstockung	
Unsicherheit der Konzentration der Zugabe $u(\text{conc})$	aus dem Zertifikat: 95% Vertrauensintervall = $\pm 1,2\%$ $u(\text{conc}) = 0,6\%$
Unsicherheit des zugegebenen Volumens $u(\text{vol})$	vom Hersteller der Mikropipette: max. Abweichung: 1% (Rechteckverteilung), Wiederholbarkeit: max. 0,5% (Standardabw.) $u(\text{vol}) = \sqrt{\left(\frac{1\%}{\sqrt{3}}\right)^2 + 0,5\%^2} = 0,76\%$
Unsicherheit der Aufstockung $u(c_{\text{recovery}})$	$\sqrt{u(\text{conc})^2 + u(\text{vol})^2} = \sqrt{0,6\%^2 + 0,76\%^2} = 1,0\%$



u_{bias} – Fall 4: Aus Wiederfindungsversuchen

- Quantifizierung der Abweichung
- Für RMS_{bias} ergibt sich:

$$RMS_{bias} = \sqrt{\frac{5\%^2 + 2\%^2 + 3\%^2 + 4\%^2 + 1\%^2 + 4\%^2}{6}} = 3,44\%$$

- Damit ist die gesamte Standardunsicherheit der Abweichung:

$$u_{bias} = \sqrt{RMS_{bias}^2 + u(C_{recovery})^2} = \sqrt{3,44\%^2 + 1,0\%^2} = 3,6\%$$



Kombination der Unsicherheiten

(Reproduzierbarkeit im Labor und systematische Abweichungen)

- Reproduzierbarkeit $u(R_w)$ (aus Kontrollproben und ggf. zusätzlichen Abschätzungen)
- systematische Abweichungen $u(bias)$ (aus ZRM, Ringversuchen oder Wiederfindungsversuchen)
- Kombination:

$$u_c = \sqrt{u(R_w)^2 + u(bias)^2}$$



Berechnung der erweiterten Unsicherheit

- zur Umrechnung auf (ca.) 95%-Signifikanzniveau

$$U = 2 \cdot u_c$$



Alternativmethode - direkte Nutzung von Vergleichsstandardabweichungen

- Wenn die Daten für die gezeigten Berechnungen nicht vorliegen und
- Wenn die Anforderungen an die Messunsicherheit gering sind
- Grobe Schätzung: $u_c = s_R$
- Damit wird dann $U = 2 \cdot s_R$
- Diese Schätzung könnte - abhängig von der Qualität des Labors - zu hoch sein ("worst case")
- Sie könnte aber wegen Probeninhomogenitäten oder anderer Matrices auch zu niedrig sein

Vergleichsstandardabweichung aus der Norm

- Das Labor muss zunächst zeigen, dass es das Verfahren beherrscht
 - keine groben systematischen Abweichungen
 - Wiederholstandardabweichung s_r aus Norm wird erreicht
- Die erweiterte Messunsicherheit ist dann:

$$U = 2 \cdot s_R$$

Vergleichsstandardabweichung aus der Norm Beispiel - Quecksilber nach DIN EN 1483 (E12)

Tabelle 2: Verfahrenskenndaten Vergleichsvariationskoeffizient

Alle Laboratorien											
Probe	l	n	NAP %	Wahrer Wert $\mu\text{g/l}$	\bar{x} $\mu\text{g/l}$	σ_R $\mu\text{g/l}$	VC_R %	σ_r $\mu\text{g/l}$	VC_r %	Wiederfindungsrate %	
Trinkwasser	A	21	62	9	0,819	0,831	0,2500	30,1	0,1310	15,8	101,5
Oberflächenwasser	B	20	59	13	1,474	1,459	0,3918	26,9	0,1855	12,7	99,0
Abwasser	C	21	68	0	5,732	5,799	1,3745	23,7	0,5746	9,9	101,2

- Erweiterte Messunsicherheit in Trinkwasser bei 0,8 $\mu\text{g/l}$:
 $U = 2 \cdot VC_R \approx 60 \%$

Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen

- Das Labor muss den Ringversuch erfolgreich absolviert haben
- Wenn der Ringversuch alle relevanten Unsicherheitskomponenten abdeckt (Matrix?)
- Die erweiterte Messunsicherheit ist dann ebenfalls:

$$U = 2 \cdot s_R$$

Vergleichsstandardabweichung aus Ringversuchen Beispiel - Quecksilber im RV 2/03

Niveau	Vorgabe [$\mu\text{g/l}$]	rob. Standardabweichung [$\mu\text{g/l}$]	rel. Standardabweichung [%]	Ausschlussgrenze oben [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze unten [$\mu\text{g/l}$]	Ausschlussgrenze oben [%]	Ausschlussgrenze unten [%]	Anzahl Werte	außerhalb unten	außerhalb oben	außerhalb [%]			
1	0,584	0,139	22,86	0,889	0,341	52,25	-41,60	37	3	1	10,8			
2	1,248	0,225	18,09	1,748	0,830	40,07	-33,46	39	3	1	10,3			
3	1,982	0,3502	17,67	2,756	1,333	39,06	-32,75	39	1	0	2,6			
4	3,238	0,4726	14,60	4,263	2,352	31,65	-27,36	41	2	2	9,8			
5	3,822	0,4550	11,90	4,793	2,960	25,40	-22,55	38	0	1	2,6			
6	4,355	0,7704	17,69	6,057	2,927	39,10	-32,78	40	1	0	2,5			
7	5,421	0,7712	14,23	7,090	3,973	30,78	-26,71	41	1	1	4,9			
8	6,360	0,7361	11,57	7,928	4,963	24,65	-21,96	38	5	1	15,8			
9	6,553	0,9177	14,00	8,536	4,829	30,25	-26,31	39	2	0	5,1			
10	7,361	0,9965	13,54	9,508	5,486	29,16	-25,48	40	1	3	10,0			
11	8,063	1,0672	13,24	10,357	6,051	28,46	-24,94	38	5	2	18,4			
12	9,359	0,9854	10,53	11,444	7,481	22,29	-20,06	40	2	2	10,0			
Summe											470	26	14	8,5

- $u_C = s_R \approx 20\%$
- $U \approx 40\%$



Angabe der Messunsicherheit

- Zur Angabe gehört immer das Vertrauensniveau
- Nach Möglichkeit sollte auch die Art der Abschätzung angegeben werden
- Beispiel aus DEV A0-4:

SO_4^{2-} in Abwasser (ISO 10304-2): $100 \pm 8 \text{ mg/l}^*$

* die Messunsicherheit wurde aus Ringversuchsergebnissen abgeleitet. Sie stellt eine erweiterte Unsicherheit dar und wurde durch die Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor $k=2$ erhalten; dies entspricht einem Vertrauensniveau von ca. 95%.



Excel-File zur DEV A0-4

- Zur DEV A0-4 wurde von uns ein Excel-File erarbeitet.
- Er ist auf den Internetseiten der GDCh und auf unserer Internetseite verfügbar





Problematik der Messunsicherheit in der Trinkwasserverordnung

- Die TrinkwV nennt Kriterien an die Qualität der Analytik, die
 - nicht interpretierbar sind
 - in ihrer Höhe teilweise unrealistisch sind
 - nicht toxikologisch zu begründen sind
- Durch die Akkreditierung sind die Laboratorien genötigt, in bestimmten Fällen Messunsicherheiten anzugeben, aber:
 - die angegebenen Unsicherheiten werden individuell verschieden sein
 - die Gesundheitsämter werden mit der Interpretation der Unsicherheiten in der Regel überfordert sein
 - Ein Konkurrenzkampf auf der Basis „wer hat die kleinste Messunsicherheit?“ soll in jedem Falle unterbunden werden



Kriterien der TrinkwV

- Anlage 5, Spezifikationen für die Analyse der Parameter
- gefordert werden:
 - Richtigkeit in % des Grenzwertes (mit der Anmerkung: *Dieser Begriff ist in ISO 5725 definiert.*)
 - Präzision in % des Grenzwertes (mit der Anmerkung: *Dieser Begriff ist in ISO 5725 definiert.*)
 - Nachweisgrenze in % des Grenzwertes (mit der Anmerkung: *Nachweisgrenze ist entweder*
 - *die dreifache relative Standardabweichung (innerhalb einer Messwertreihe) einer natürlichen Probe mit einer niedrigen Konzentration des Parameters oder*
 - *die fünffache relative Standardabweichung (innerhalb einer Messwertreihe) einer Blindprobe.*)

Beispiele

Parameter	Richtigkeit in % des Grenzwertes	Präzision in % des Grenzwertes	Nachweisgrenze in % des Grenzwertes
Antimon	25	25	25
Arsen	10	10	10
Benzo(a)pyren	25	25	25
Blei	10	10	10
elektr. Leitf.	10	10	10
Quecksilber	20	10	10
Tetrachlorethen	25	25	10
...

33

M. Koch: Messunsicherheit – AQS-Jahrestagung 2005/2006

Generelle Probleme mit diesen Kriterien

- Richtigkeit
 - wie soll dieser Kennwert ermittelt werden?
 - möglich wäre die wiederholte Messung eines zertifizierten Referenzmaterials
 - wenn sich dabei aber eine signifikante systematische Abweichung ergäbe, wäre diese (nach GUM) zu korrigieren.
 - wenn man so einen Werte erhält, mit welchem Vertrauensniveau ist die Vorgabe einzuhalten?
 - wie können Ringversuchsergebnisse hier interpretiert werden?

34

M. Koch: Messunsicherheit – AQS-Jahrestagung 2005/2006



Generelle Probleme mit diesen Kriterien

- Präzision
 - ist hier die Wiederholpräzision gemeint oder die unter Zwischenbedingungen (Regelkarte)
 - welches Vertrauensniveau soll zugrundegelegt werden?



Generelle Probleme mit diesen Kriterien

- Nachweisgrenze
 - warum eigentlich Nachweisgrenze ?
 - viel angebrachter wäre doch hier die Bestimmungsgrenze



Generelle Probleme mit diesen Kriterien

- **Bezug auf den Grenzwert**
 - gelten die Kriterien nur am Grenzwert?
 - welche Qualitätskriterien gelten unter bzw. über dem Grenzwert?



Lösungsansatz

- Es soll versucht werden, typische Messunsicherheiten zu ermitteln
- diese (oder daraus abgeleitete Werte) werden dann als Mindestanforderungen von den Trinkwasserlaboratorien gefordert
- dies kann bei der Akkreditierungsauditierung geprüft werden
- ein Angabe der Messunsicherheit auf dem Prüfprotokoll erübrigt sich dann
- vielleicht können Messunsicherheitsvorgaben langfristig in die EU-Richtlinie und damit auch in die TrinkwV eingebracht werden



„Typische Messunsicherheiten“ aus Ringversuchsdaten

- Es liegen zahlreiche Daten aus Ringversuchen vor
- Daraus kann eine mittlere Vergleichsstandardabweichung am Grenzwert, aber auch bei anderen Konzentrationen ermittelt werden
- Daraus Ableitung des „realistisch Machbaren“



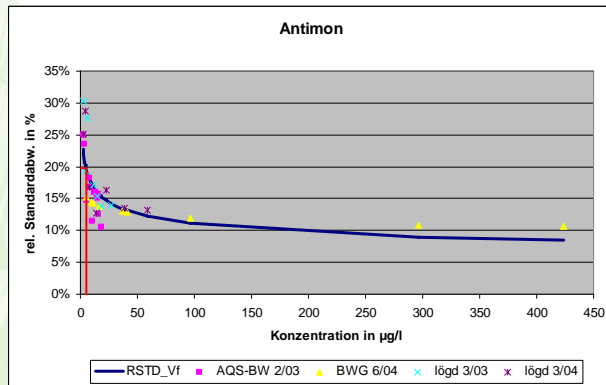
Vorgehensweise

- Sammlung aller Ringversuchsdaten der Veranstalter in Hamburg, Münster und Stuttgart
- Ausgleichsfunktion der Form:

$$\hat{s}_R = e^{\Theta_0 + \Theta_1 \cdot \ln c}$$

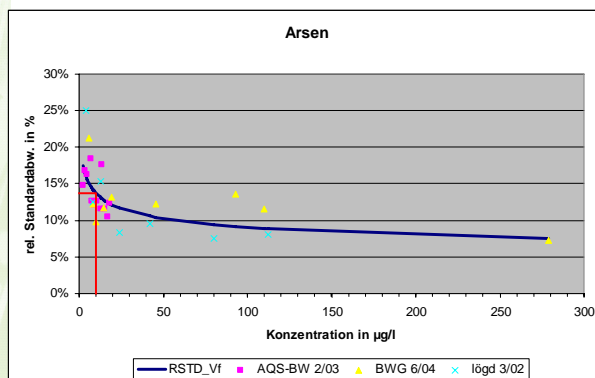
- Ermittlung des Funktionswertes am Grenzwert

Beispiel Antimon



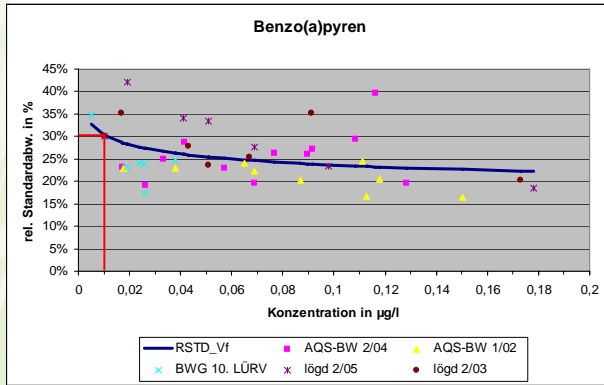
- Grenzwert: 5 µg/l
- Kriterien der TrinkwV:
 - Richtigkeit: 25%
 - Präzision: 25%
- gefundene Standardabweichung am Grenzwert: 19,7 %
- in diesem Bereich starke Konzentrationsabhängigkeit

Beispiel Arsen



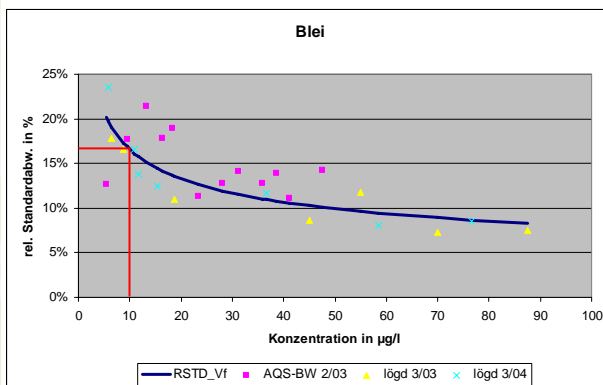
- Grenzwert: 10 µg/l
- Kriterien der TrinkwV:
 - Richtigkeit: 10%
 - Präzision: 10%
- gefundene Standardabweichung am Grenzwert: 13,7 %
- in diesem Bereich nicht ganz so starke Konzentrationsabhängigkeit

Beispiel Benzo(a)pyren



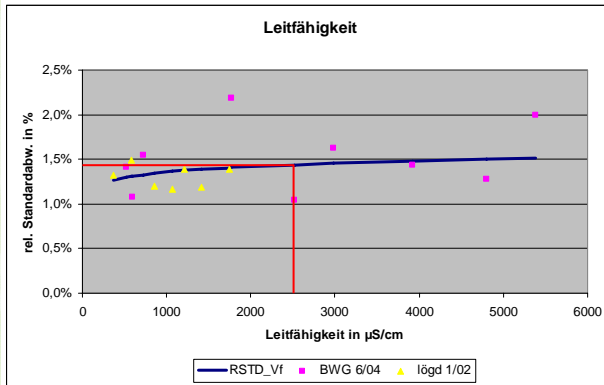
- Grenzwert: 0,01 µg/l
- Kriterien der TrinkwV:
 - Richtigkeit: 25%
 - Präzision: 25%
- gefundene Standardabweichung am Grenzwert: 30,3 %
- in diesem Bereich relativ geringe Konzentrationsabhängigkeit
- starke Streuung

Beispiel Blei



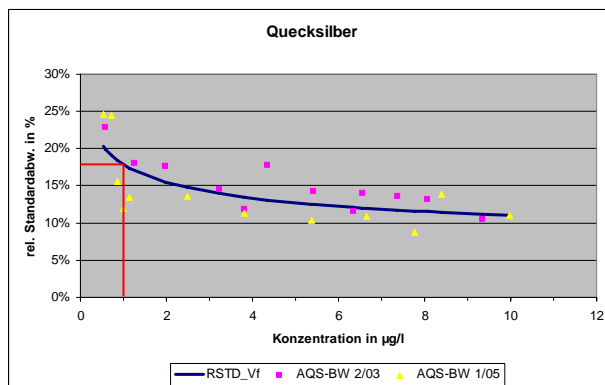
- Grenzwert: 10 µg/l
- Kriterien der TrinkwV:
 - Richtigkeit: 10%
 - Präzision: 10%
- gefundene Standardabweichung am Grenzwert: 16,6 %
- in diesem Bereich mäßige Konzentrationsabhängigkeit

Beispiel Elektrische Leitfähigkeit



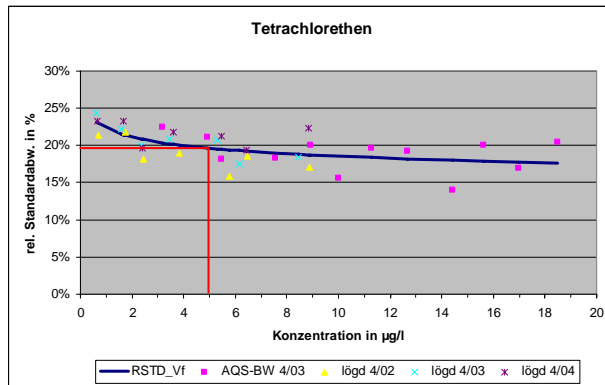
- Grenzwert: 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- Kriterien der TrinkwV:
 - Richtigkeit: 10%
 - Präzision: 10%
- gefundene Standardabweichung am Grenzwert: 1,4 %
- in diesem Bereich praktisch keine Konzentrationsabhängigkeit

Beispiel Quecksilber



- Grenzwert: $1\mu\text{g}/\text{l}$
- Kriterien der TrinkwV:
 - Richtigkeit: 20%
 - Präzision: 10%
- gefundene Standardabweichung am Grenzwert: 17,8 %
- in diesem Bereich mäßige Konzentrationsabhängigkeit

Beispiel Tetrachlorethen



- Grenzwert: 5 µg/l (Hälfte des Summengrenzwertes)
- Kriterien der TrinkwV:
 - Richtigkeit: 25%
 - Präzision: 25%
- gefundene Standardabweichung am Grenzwert: 19,6 %
- in diesem Bereich schwache Konzentrationsabhängigkeit

47

M. Koch: Messunsicherheit – AQS-Jahrestagung 2005/2006

Wie geht es weiter?

- Eine Veröffentlichung ist fast fertig und wird beim „Bundesgesundheitsblatt“ eingereicht
- Eine weitere, englische Publikation wird bei „Accreditation and Quality Assurance“ eingereicht
- Die Daten sowie grundsätzliche Informationen, Literatur und wichtige Links zur Messunsicherheit werden in Kürze auf der Homepage der AQS Baden-Württemberg verfügbar sein

48

M. Koch: Messunsicherheit – AQS-Jahrestagung 2005/2006



Fragen ?