

Vom Umgang mit der Messunsicherheit bei der Grenzwertbeurteilung

AQS Jahrestagung 2007/2008
Stuttgart, 13. März 2008

Dr.-Ing. Michael Koch

Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte und Abfallwirtschaft
der Universität Stuttgart
Abteilung Hydrochemie
Bandtäle 2
D-70569 Stuttgart
Tel.: 0711 685 65444 / Fax: 0711 685 67809
E-Mail: Michael.Koch@iswa.uni-stuttgart.de

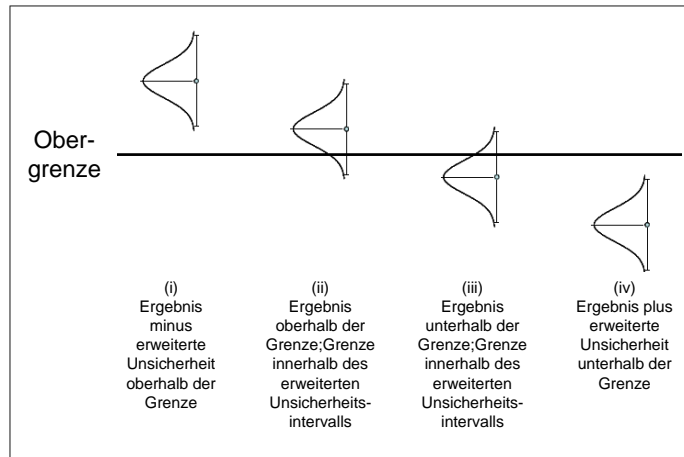


Unsicherheiten und Grenzwerte

- Wie kann man mit Unsicherheiten bei der Grenzwertbeurteilung umgehen?
- Aus: EURACHEM/CITAC Guide "Use of uncertainty information in compliance assessment, 2007"



Beurteilung von Messwerten in Bezug auf eine Obergrenze



Koch, M.: Messunsicherheit und Grenzwerte AQS-Jahrestagung 2007/2008

Entscheidungsregeln

- Der Schlüssel zur Bewertung sind die Entscheidungsregeln
- Basierend auf
 - dem Messergebnis,
 - seiner Unsicherheit und
 - der Spezifikationsgrenze
- und unter Einbeziehung
 - einer akzeptablen Wahrscheinlichkeit, eine falsche Entscheidung zu treffen
- ergeben diese Regeln eine Vorschrift für die Akzeptanz bzw. der Zurückweisung eines Produktes

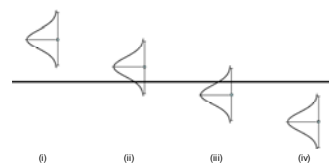
Koch, M.: Messunsicherheit und Grenzwerte AQS-Jahrestagung 2007/2008

Akzeptanzzone – Zurückweisungszone

- Basierend auf den Entscheidungsregeln werden solche Zonen definiert
 - Wenn der Messwert in der Akzeptanzzone liegt, wird das Produkt für tauglich erklärt
 - Wenn der Messwert in der Zurückweisungszone liegt, wird das Produkt für untauglich erklärt



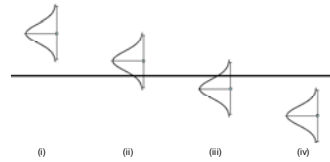
Einfache Entscheidungsregeln – 1. Beispiel



- „Ein Ergebnis bedeutet Untauglichkeit in Bezug auf eine Obergrenze, wenn der gemessene Wert die Grenze um die erweiterte Messunsicherheit übersteigt.“
 - Mit dieser Entscheidungsregel würde nur der Fall (i) in der Abbildung Untauglichkeit bedeuten

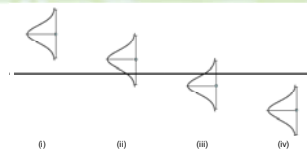


Einfache Entscheidungsregeln – 2. Beispiel



- „Ein Ergebnis bedeutet Tauglichkeit in Bezug auf eine Obergrenze, wenn der gemessene Wert die Grenze um die erweiterte Messunsicherheit unterschreitet.“
 - Mit dieser Entscheidungsregel würde nur der Fall (iv) in der Abbildung Tauglichkeit bedeuten

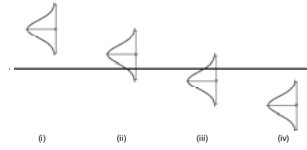
Einfache Entscheidungsregeln – anderes häufig benutztes Beispiel



- „Ein Ergebnis gleich oder über der Obergrenze bedeutet Untauglichkeit und ein Ergebnis unterhalb der Grenze bedeutet Tauglichkeit, vorausgesetzt, dass die Unsicherheit unterhalb eines spezifizierten Werts liegt“
 - Dies wird üblicherweise dort benutzt, wo die Unsicherheit gemessen an dem Grenzwert so klein ist, dass das Risiko, eine falsche Entscheidung zu treffen, akzeptabel ist
 - Eine solche Regel zu benutzen, ohne einen maximal zulässigen Wert für die Unsicherheit festzulegen, würde bedeuten, dass die Wahrscheinlichkeit, eine falsche Entscheidung zu treffen, unbekannt wäre
 - Mit dieser Entscheidungsregel würden die Fälle (i) und (ii) Untauglichkeit, die Fälle (iii) und (iv) Tauglichkeit bedeuten



Kompliziertere Entscheidungsregeln



- Entscheidungsregeln können z.B. beinhalten, dass in den Fällen (ii) und (iii) der Abbildung zusätzliche Messungen gemacht werden sollten
- oder dass das hergestellte Produkt mit einer anderen Spezifikation verglichen wird, um über einen Verkauf zu einem anderen Preis zu entscheiden



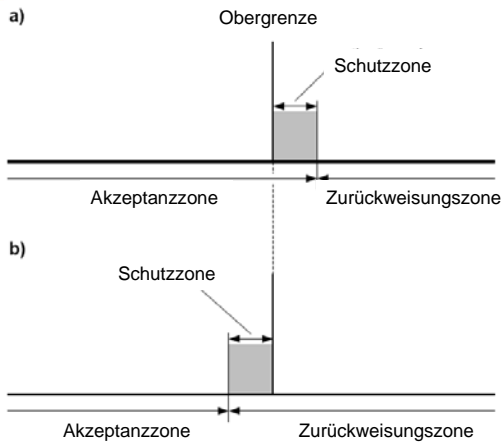
Grundlegende Bedingungen für eine Entscheidung

- Eine **Spezifikation**, die eine Ober- und/oder Untergrenze gibt für eine Eigenschaft (Messgröße), die kontrolliert wird
- Ein **Entscheidungsregel**, die beschreibt, wie die Messunsicherheit bei der Frage berücksichtigt wird, ob das Produkt tauglich oder bezüglich dieser Spezifikation und des Messergebnisses zurückgewiesen werden muss
- Die Grenze(n) der **Akzeptanz- und Zurückweisungszone** (d.h. den Bereich der Ergebnisse), abgeleitet von der Entscheidungsregel, die dann zur Akzeptanz oder Zurückweisung führen, wenn der Messwert in der jeweiligen Zone liegt





Akzeptanz- und Zurückweisungszone für einen oberen Grenzwert

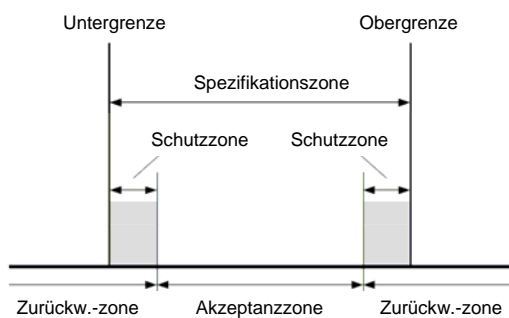


a) Hohe Sicherheit für eine korrekte Zurückweisung (1. Beispiel)

b) Hohe Sicherheit für eine korrekte Akzeptanz (2. Beispiel)



Akzeptanz- und Zurückweisungszone für gleichzeitige Ober- und Untergrenze



- Akzeptanz- und Zurückweisungszone für ein geringes Risiko einer falschen Akzeptanz



Wer legt die Entscheidungsregel fest?

- Idealerweise sollte die Produktspezifikation oder –regelung die Entscheidungsregel enthalten
- Wo dies nicht der Fall ist, sollte sie als Teil der analytischen Anforderung (d.h. spätestens bei der Vertragsprüfung) festgelegt werden
- Wenn über die Einhaltung von Grenzwerten berichtet wird, sollte die Entscheidungsregel, die verwendet wurde, dargelegt werden



Ein Blick über den Tellerrand Mineralölprodukte

- Vergleichbarkeit R
 - Die Normen zu den Untersuchungsverfahren enthalten Angaben über die Präzision
 - Die Vergleichbarkeit R ist der maximale Wert für die absolute Differenz zwischen zwei einzelnen Prüfergebnissen an identischem Prüfmaterial, die von Bearbeitern in verschiedenen Laboratorien nach demselben genormten Prüfverfahren mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% erhalten werden kann

$$R = 1,96 \cdot \sqrt{2} \cdot s_R = 2,8 \cdot s_R$$





Mineralölprodukte DIN EN ISO 4259


- Prüfgrenzwerte beim Lieferer (für oberen Grenzwert A_1)
 - Erzeugnis entspricht der Spezifikation, wenn $X \leq A_1 - 0,59 R$
- Prüfgrenzwerte beim Abnehmer (für oberen Grenzwert A_1)
 - Erzeugnis entspricht der Spezifikation **nicht**, wenn $X > A_1 + 0,59 R$



Mineralölprodukte – DIN EN ISO 4259 Regeln für die Annahme oder Zurückweisung eines Erzeugnisses im Streitfall

- Falls sich Lieferer und Abnehmer auf der Basis ihrer Prüfergebnisse nicht einigen können
 - alle vorliegenden Ergebnisse verwerfen
 - jeweils 3 neue Ergebnisse (Wiederholbarkeit prüfen)
 - wenn der Mittelwert der beiden Mittelwerte innerhalb der Spezifikation liegt und die Absolutdifferenz zwischen beiden Mittelwerten kleiner als die Vergleichbarkeit (für Mehrfachmessungen) ist, dann wird das Erzeugnis angenommen
 - andernfalls: Überprüfung der Verfahren in beiden Laboratorien auf normgerechte Bedingungen. Danach nochmals obiges Verfahren
 - falls auch das nicht hilft: Einbeziehen eines dritten Labors





Mineralölprodukte – DIN EN ISO 4259

- **Problematik:**
 - Es wird vorausgesetzt, dass die Normverfahren richtige Ergebnisse liefern. Daher wird nur auf Basis der Präzision entschieden
 - Es werden nicht die laborspezifischen Unsicherheiten verwendet, sondern man geht davon aus, dass die Unsicherheit in allen Laboratorien gleich ist

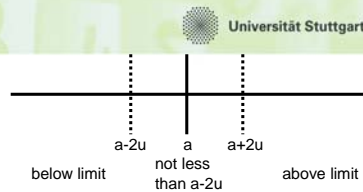



Ein weiterer Bereich: Lebensmittelanalytik

- **Report on the relationship between analytical results, measurement uncertainty, recovery factors and the provisions of EU food and feed legislation**, with particular reference to community legislation concerning
 - **contaminants in food** (council regulation (EEC) No 315/93 of 8 february 1993 laying down community procedures for contaminants in food)
 - **undesirable substances in feed** (directive 2002/32/EC of the European parliament and of the council of 7 may 2002 on undesirable substances in animal feed)



Lebensmittelanalytik



- **Uneinheitliche Vorgehensweise in Europa**

- The procedure adopted by some control analysts is to report samples as containing "not less than " $a - 2u$ "" in situations where the statutory limit is a maximum permissible concentration. Enforcement action is only taken here when the analyst is sure that the specification has been exceeded. This is consistent with the **requirement to prove beyond reasonable doubt that a limit has been exceeded** if the case should come to court. This means that the effective enforcement level is, in some countries, not identical to the numerical value given in the EU legislation. The enforcement level thus equates with the maximum level and the expanded uncertainty.
- Other control analysts may report and use the value " a " without taking into account any measurement uncertainty considerations.

Koch, M.: Messunsicherheit und Grenzwerte AQS-Jahrestagung 2007/2008



Und im Wasserbereich? Trinkwasser

- Die TrinkwV macht (noch?) keine Vorgaben zu einer maximalen Messunsicherheit
- In Anlage 5 stehen zwar Anforderung an die Präzision und Richtigkeit der Verfahren im Grenzwertbereich, diese sind aber nicht sinnvoll und eindeutig als Messunsicherheiten interpretierbar
- In der Praxis werden die Messunsicherheiten bei der Grenzwertbeurteilung derzeit nicht berücksichtigt

Koch, M.: Messunsicherheit und Grenzwerte AQS-Jahrestagung 2007/2008





Abwasserbereich

- § 6, Abs. 2 AbwV: „...Die in den Anhängen festgelegten Werte berücksichtigen die Messunsicherheiten der Analysen- und Probenahmeverfahren.“
- Die Einhaltung einer maximalen Messunsicherheit wird aber nicht gefordert



Was heißt das?

- Die Wahrscheinlichkeit, eine falsche Entscheidung zu treffen, ist weitgehend unbekannt



Weitere Informationen

- EURACHEM/CITAC – Guide: „Use of uncertainty information in compliance assessment“
www.eurachem.org

New developments
in measurement uncertainty
in chemical analysis

Programme

Sampling uncertainty
and
Uncertainty for compliance
assessment

Symposium at BAM, Berlin
15-16 April 2008 