

# Evaluierung der Meßunsicherheitskomponenten am Beispiel der Schwermetallanalysen in Algenmaterial

E. BENETKA

## Vorgaben für die Nachvollziehbarkeit und Datenakzeptanz

- Mindestens 2 unabhängige Methoden (z.B. Aufschluß und ICP-Messung sowie NAA)
- Waagen geeicht und kalibriert
- Verwenden ausschließlich primärer Standards
- **Evaluierung aller Meßunsicherheitskomponenten**
- Umfassende Dokumentation

## Meßunsicherheitskomponenten

### Waagen:

Vorgabe: maximaler Fehler liegt bei **0,1%**

Für die Bestimmung der Unsicherheit wurde ein 1g-Gewicht 10 Mal gewogen. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Mittelwert	Standardabweichung	Minimalwert	Maximalwert
1,0016g	0,0005g	1,000g	1,002g
Abweichung	0,05%	0,00%	<b>0,20%</b>

### Meßkolben:

Für die Bestimmung der Unsicherheit wurde jeder verwendete Meßkolben 10 Mal mit destilliertem Wasser bis zur Marke befüllt und anschließend gewogen.

#### 50ml – Meßkolben:

Diese Meßkolben wurden zum Auffüllen der Aufschlußlösung verwendet. *Tabelle 1* enthält eine Zusammenfassung sämtlicher 20 Meßkolben. Sollwert: **49,901g**.

#### 1000ml – Meßkolben:

Diese Meßkolben wurden für die Bereitung der Standards verwendet. Die nachstehende *Tabelle 2* enthält eine Zusammenfassung der 4 verwendeten Meßkolben. Sollwert: **998,332g**.

### Pipetten:

Für die Bestimmung der Unsicherheit wurde mit jeder Pipette 10 Mal destilliertes Wasser aufgesaugt, in ein Becherglas einpipettiert und anschließend gewogen.

Vorgaben: Mittlerer Fehler **≤0,6%**; Mittlere Standardabweichung **≤0,2%**. Pipetten **≤50µl**.

Die 100µl Pipette wurde geprüft, aber nicht für die Analysen eingesetzt. Die geforderten Genauigkeiten sind nur mit Pipetten **≥200µl** (Mittlerer Fehler) bzw. **≥500µl** (SDEV) erreichbar (*Tabelle 3*).

### Weitere Kriterien:

Zusätzlich wurden bei der Berechnung der Meßunsicherheit die Standardabweichungen der Kalibrierung sowie die Standardabweichungen der Meßwiederholungen berücksichtigt.

### Berechnung der Meßunsicherheit

Für jede einzelne Probe wurden nun alle Einzelkomponenten berücksichtigt, jede

Komponente wurde quadriert, alle Quadrate aufsummiert und der entstehenden Summe die Wurzel gezogen. Anschließend wurde der so erhaltene Wert mit 2 multipliziert ("Cover" – Faktor). Wurden mehrere Pipetten bzw. Meßkolben verwendet, so wurden diese auch mehrfach berücksichtigt.

Somit ergibt sich folgende Formel (U = Unsicherheit):

$$2 * [(U-Pipette)^2 + (U-Meßkolben)^2 + (SDEV-Standard)^2 + (SDEV-Probenmessung)^2]^{1/2}$$

### Rechenbeispiel:

Meßunsicherheit für die Analyse von Zink:

Maximale Unsicherheit der Waage: 0,2%

Maximale Unsicherheit des verwendeten 50ml – Meßkolbens: 0,24%

Maximale Unsicherheit des 1000ml – Meßkolbens: 0,21%

*Tabelle 1: 50 ml Meßkolben*

Mittelwert	Standardabweichung	Minimalwert	Maximalwert
49,843 – 49,935g	0,017 – 0,040g	49,782g	49,962g
Abweichung	0,03 – 0,08%	<b>0,24%</b>	0,12%

*Tabelle 2: 1000 ml Meßkolben*

Mittelwert	Standardabweichung	Minimalwert	Maximalwert
996,32 - 997,60g	0,02 – 0,08g	996,28g	997,68g
Abweichung	0,002 – 0,008%	<b>0,21%</b>	0,07%

*Tabelle 3: Bestimmung der Unsicherheit mit Hilfe von Pipetten*

Pipettenvolumen	Mittlerer Fehler	Standardabweichung	Maximaler Fehler
100µl	<b>0,61%</b>	<b>0,49%</b>	<b>1,37%</b>
200µl	0,36%	<b>0,28%</b>	0,62%
250µl	0,27%	<b>0,28%</b>	0,63%
500µl	0,35%	0,11%	0,49%
1ml	0,43%	0,15%	<b>0,75%</b>
5ml	0,08%	0,16%	0,41%
10ml	0,23%	0,16%	0,48%
15ml	0,00%	0,06%	0,12%
20ml	0,14%	0,02%	0,18%
50ml	0,06%	0,01%	0,09%

**Autor:** Mag. Edmund BENETKA, Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf Ges.m.b.H., 2444 SEIBERSDORF

Maximale Unsicherheit der 1ml – Pipette (2x – Standardbereitung und Verdünnung): 0,75%

Maximale Unsicherheit der 10ml – Pipette (Verdünnung): 0,48%

Standardabweichung der Kalibrierung: 0,16%

Standardabweichung der Probenmessung: 0,34%

Meßunsicherheit:

$$2 \cdot (0,2^2 + 0,24^2 + 0,21^2 + 2 \cdot 0,75^2 + 0,48^2 + 0,16^2 + 0,34^2) = 2,6\%$$

Bei einem Gehalt von **170 mg/kg** beträgt die Meßunsicherheit somit **4,4 mg/kg**.

### Übersichtstabelle

Die nachstehende *Tabelle 4* enthält für alle analysierten Elemente im Algenmaterial eine Gegenüberstellung der Wiederholbarkeit der Proben und den errechneten Meßunsicherheiten. Daraus ist gut ersichtlich, daß die beiden Werte im allgemeinen sehr gut übereinstimmen und daß somit plausible Meßunsicherheiten ermittelt wurden. Die einzige Ausnahme stellt das Aluminium dar, bei dem es in dem Material Homogenitätsprobleme gab. Ein Vergleich der Ergebnisse zwischen den verschiedenen Laboratorien, die mit unterschiedlichsten und unabhängigen Methoden analysiert haben, zeigt, daß die Streuungen in einem vergleichbaren Bereich lagen bzw. in jedem Fall geringer waren als das Doppelte der Wiederholbarkeit der Ergebnisse innerhalb der Laboratorien.

**Tabelle 4: Gegenüberstellung der Wiederholbarkeit der Proben und den errechneten Meßunsicherheiten**

Element:	Mittelwert:	2*SDEV:	(Max – Min)/2:	Meßunsicherheit:
Al	88	20	17	3
As	119	2	2	5
Ca	3007	42	35	33
Cd	203	2	2	3
Co	3,7	0,2	0,1	0,1
Cr	370	10	8	8
Cu	11,3	0,6	0,4	0,3
Fe	1352	12	20	28
Hg	50,0	1,0	0,9	1,8
K	10440	310	230	350
Mg	4087	68	52	50
Mn	158	2	2	3
Na	358	12	9	10
Ni	117	2	3	3
Pb	241	6	4	5
Zn	170	2	2	2

Alle Angaben in mg/kg.

#### Legende:

*Mittelwert:* Mittelwert von 12 Parallelanalysen

*2\*SDEV:* Doppelte Standardabweichung von 12 Parallelanalysen

*(Max – Min)/2:* Hälfte der Differenz zwischen höchstem und niedrigstem Analysenergebnis

*Meßunsicherheit:* Errechnete Meßunsicherheit

#### Zusatzerklärungen:

Die Angabe der Spalten wurde aus folgenden Gründen – ohne Berücksichtigung tiefergehender Statistik – so ge-

wählt, um die Vergleichbarkeit der Daten sicherzustellen:

*2\*SDEV:* Mit 95%iger Wahrscheinlichkeit liegen die erhaltenen Daten innerhalb 2\*SDEV

*(Max – Min)/2:* Stellt die maximale Bandbreite ( $\pm$ ) dar (nur bei einer Gaußverteilung korrekt)

*Meßunsicherheit:* Durch “Cover“-Faktor = 2 ebenfalls mit 95%iger Wahrscheinlichkeit.

Aus diesen Gründen sollten diese drei Werte in der gleichen Größenordnung liegen.