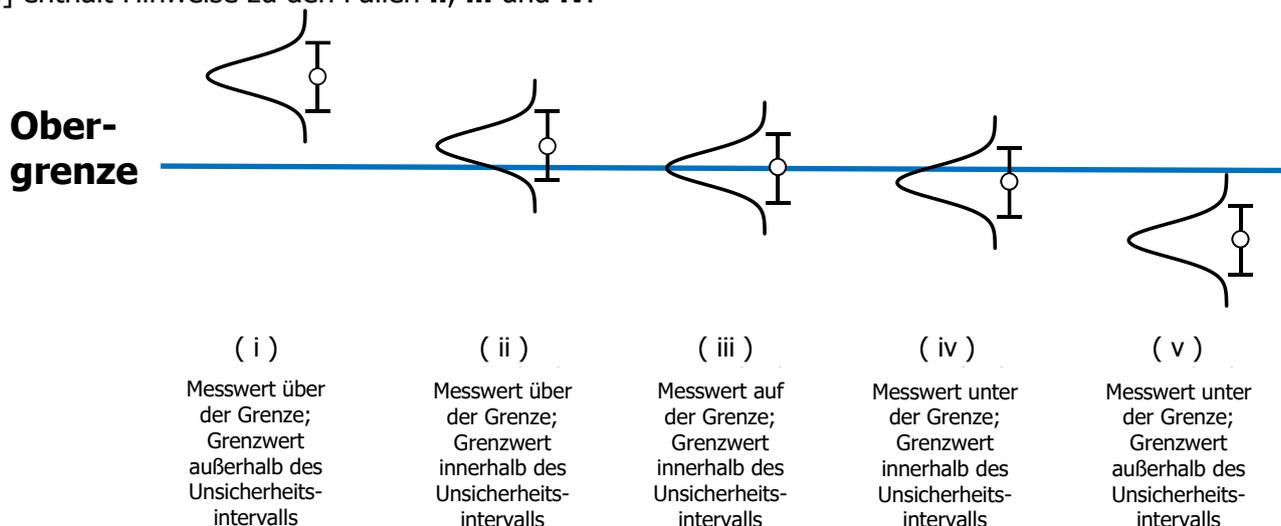


# Unsicherheit und Grenzwerte

In diesem Infoblatt stellen wir den Eurachem/CITAC-Leitfaden zur Bewertung der Einhaltung einer Spezifikation oder einer Regulierung vor

## Einführung

Wenn Prüfergebnisse zur Beurteilung der Konformität herangezogen werden, d. h. um zu entscheiden, ob Spezifikationen oder Vorschriften eingehalten werden, muss die Messunsicherheit der Prüfergebnisse berücksichtigt werden. Die Bewertung der Übereinstimmung für die Fälle **i** und **v** in der Abbildung unten ist eindeutig - die Messergebnisse einschließlich des Unsicherheitsintervalls liegen deutlich über oder unter dem Grenzwert. In den anderen Fällen ist die Entscheidung nicht eindeutig, da sich das Unsicherheitsintervall mit dem Grenzwert überschneidet. Der Eurachem/CITAC-Leitfaden [1] enthält Hinweise zu den Fällen **ii**, **iii** und **iv**.



## Wir brauchen Akzeptanz- und Zurückweisungszonen

Um beurteilen zu können, ob die Ergebnisse in den Fällen ii, iii und iv den Grenzwert einhalten, benötigen wir eine Entscheidungsregel, die auf den Risiken einer falsch getroffenen Entscheidung basiert. Diese Entscheidungsregel ermöglicht die Berechnung eines Schutzbandes  $g$ , das eine Akzeptanz- und eine Zurückweisungszone definiert. Wenn der Messwert innerhalb der Akzeptanzzone liegt, sind die Spezifikationen erfüllt und wir können auf die Einhaltung der Vorschriften schließen. Liegt der gemessene Wert in der Zurückweisungszone, kann man auf eine Nichtkonformität schließen. Die Grenze zwischen diesen beiden Zonen wird als Entscheidungsgrenze bezeichnet. Ein Schutzband wird normalerweise so gewählt, dass für einen Messwert in der Akzeptanzzone die Wahrscheinlichkeit einer korrekten Akzeptanz größer oder gleich einem definierten Vertrauenswert  $\alpha$  ist. Man beachte, dass auch ein Schutzband,  $g = 0$ , verwendet werden kann. Dies wird als *einfache Akzeptanz* bezeichnet.

## Entscheidungsregel

Eine Entscheidungsregel sollte über eine gut dokumentierte Methode zur Bestimmung der Lage von Akzeptanz- und Zurückweisungszonen verfügen, die idealerweise akzeptable Wahrscheinlichkeitsniveaus  $P$  enthält, dass der Wert der Messgröße 1) innerhalb der Spezifikationsgrenze liegt, wobei ein *hohes Vertrauen in eine korrekte Akzeptanz* besteht (geringe Wahrscheinlichkeit für falsche Akzeptanz), oder 2) außerhalb der Spezifikationsgrenze liegt, wobei ein *hohes Vertrauen in eine korrekte Zurückweisung* besteht (geringe Wahrscheinlichkeit für falsche Zurückweisung).

## Erforderliche Informationen für die Bewertung der Konformität

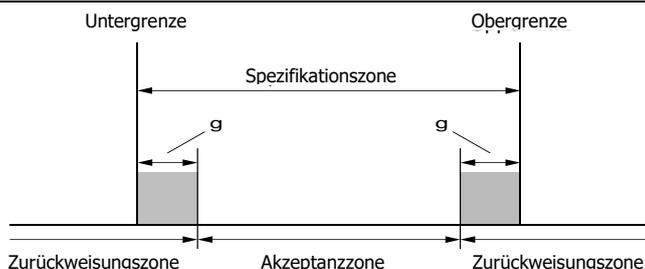
Folgende Informationen werden benötigt:

- Klare Spezifikation der Messgröße;
- Spezifikation mit Angabe von Ober- und/oder Untergrenze;
- Entscheidungsregel;
- Messwert
- Messunsicherheit für einen Messwert am Grenzwert bzw. an den Grenzwerten.



## Beispiel, fokussiert auf korrekte Akzeptanz

Messgröße	Massenanteil an Nickel, Ni, in einer an einen Kunden gelieferten Stahlcharge.
Unsicherheit	$U = 0,2 \% \text{ Ni}$ , $k = 2$ (95 %). Standardunsicherheit, $u = 0,1 \% \text{ Ni}$ . Diese Unsicherheit beinhaltet die Probenahmeunsicherheit für diese Charge und die analytische Unsicherheit.
Spezifikation	Die Spezifikationszone reicht von der Untergrenze 16,0 % Ni zur Obergrenze 18,0 % Ni.
Entscheidungsregel <i>Hohes Vertrauen in eine korrekte Akzeptanz</i>	<i>Der Akzeptanzbereich ist der Massenanteil, bei dem mit einem Vertrauensniveau von etwa 95 % (<math>\alpha = 0,05</math>) entschieden werden kann, dass der Massenanteil der Charge über dem unteren Grenzwert und unter dem oberen Grenzwert liegt.</i>
Schutzband	Jedes Schutzband wird berechnet zu $1,64u \approx 0,17 \%$ (zur Sicherheit aufgerundet) mit einem $k$ -Wert 1,64 vom einseitigen oberen 95 %-Quantil aus der Normalverteilung.
Akzeptanzzone	16,2 % Ni bis 17,8 % Ni, nach Rundung auf eine Nachkommastelle
Messwert	16,1 % Ni



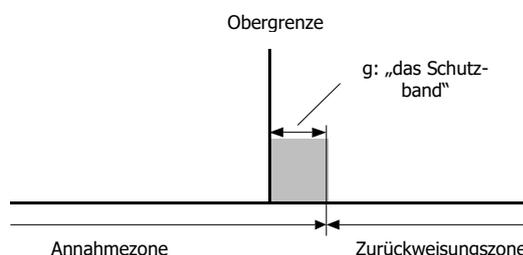
*Schutzbänder ( $g$ ) und Akzeptanz- und Zurückweisungszonen basierend auf unteren und oberen Grenzen und einer Entscheidungsregel für eine hohe Wahrscheinlichkeit korrekter Annahme*

Der Messwert, 16,1 % Ni, liegt unterhalb der unteren Annahmegrenze von 16,2 %; d.h. in der Zurückweisungszone. Die Charge ist nicht konform. Anmerkung – wenn die Entscheidungsregel *einfache Akzeptanz* wäre, dann läge die Akzeptanzzone zwischen 16,0 % und 18,0 % und die Charge wäre konform.

## Beispiel, fokussiert auf korrekte Zurückweisung

Messgröße	Massenanteil einer verbotenen Substanz in einer Probe.
Unsicherheit	Die relative Standardunsicherheit $u_{\text{rel}}$ ist 35 %.
Spezifikation	Obergrenze ist 2 ng/g.
Entscheidungsregel <i>Hohes Vertrauen in eine korrekte Zurückweisung</i>	<i>Die Konzentration des verbotenen Stoffes gilt als über dem Grenzwert liegend, wenn die Wahrscheinlichkeit, dass der Wert der Konzentration über dem Grenzwert liegt, 95 % oder mehr beträgt.</i>
Schutzband	Das Schutzband $g$ für <i>korrekte Zurückweisung</i> ist 1,6 ng/g unter der Annahme einer <b>lognormalen</b> Verteilung (aufgrund der hohen relativen Unsicherheit – siehe auch Guide Annex A, Fall 4 [1]).
Akzeptanzgrenze	3,6 ng/g
Messwert	3,3 ng/g

Der gemessene Wert, 3,3 ng/g, liegt unter der Akzeptanzgrenze von 3,6 ng/g, also im Akzeptanzbereich. Die Probe ist konform. Beachten Sie, dass die Annahme der Art der Verteilung entscheidend ist. Wenn man in diesem Fall von einer Normalverteilung ausgeht, läge die Akzeptanzgrenze bei 3,2 ng/g und die Probe wäre nicht konform.



*Schutzband ( $g$ ) und Akzeptanz- und Zurückweisungszonen basierend auf einer Entscheidungsregel für ein hohes Vertrauen in eine korrekte Zurückweisung*

## Weitere Informationen / weiterführende Literatur

[1] A. Williams und B. Magnusson (Hrsg.) Eurachem/CITAC Guide: Use of uncertainty information in compliance assessment (2<sup>nd</sup> ed. 2021). Verfügbar unter [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).