

Leitfaden

**zur Schätzung der Messunsicherheit aus den
Präzisionsdaten genormter Prüfverfahren im Bereich
Mineralöle und Betriebsstoffe Automotive**

FAM LF 001

FAM Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung – Überseering 40 – D – 22297 Hamburg

Tel.: +49 40 639 004 61/62 • Fax.: +49 40 639 004 50 • Dr. Jürgen Fischer Email: juergen.fischer@fam-hamburg.de

Inhalt

1	Zweck	3
2	Begriffe	3
3	Beschreibung	4
3.1	Voraussetzungen, Prüfnorm	4
3.2	Dokumentation und Archivierung	5
3.3	Berechnung der Messunsicherheit aus der Vergleichbarkeit	5
3.4	Anwendung auf motorische Testverfahren (CEC-Verfahren)	7
3.5	Verifizierung der Angaben zur Messunsicherheit	7
3.5.1	Freigabe verifizierter Verfahren	8
3.5.2	Verifizierung nach Verfahrensänderungen	8
3.5.3	Regelmäßige Kontrolle der Verfahren	8
4	Literatur	9
5	Weiterführende Literatur	9
6	DAkS - Dokumente	10
	Anhang A	11

1 Zweck

Der vorliegende Leitfaden beschreibt die Grundlagen für die Ermittlung und die Dokumentation der Messunsicherheit von genormten Prüfverfahren im Bereich Mineralöle / Betriebsstoffe Automotive.

Dieses Dokument dient Begutachtern und Mitarbeitern aus Prüflaboratorien und Inspektionsstellen für den Bereich Mineralöle / Betriebsstoffe Automotive zur Information sowie zur praktischen Anleitung.

Im Bereich Mineralöle / Betriebsstoffe Automotive werden vorwiegend genormte Prüfverfahren entsprechend der Verfahrensmatrix (DAkS-Dokumente 71 SD 1 020, 72 FB 005.26) verwendet. In diesen Fällen ist eine Validierung der Prüfverfahren nicht notwendig, um die Anforderungen der DIN EN ISO/IEC 17025 [1] zu erfüllen; es genügt eine Verifizierung der Einhaltung der Anforderungen an das entsprechende genormte Prüfverfahren.

2 Begriffe

Die in diesem Dokument gewählten Begriffe und Definitionen orientieren sich an der DIN EN ISO 4259-1 [2] und dem JCGM 200 [3]. Weitere Begriffe und Formelzeichen sind DIN ISO 3534-2 [4] zu entnehmen.

Verifizierung

Bestätigung durch Bereitstellung eines objektiven Nachweises, dass festgelegte Anforderungen erfüllt wurden.

Bezüglich dieser Richtlinie ist es der Nachweis, dass die konkrete Umsetzung eines genormten Prüfverfahrens im Labor die Präzisionsdaten, die in der Norm aufgeführt sind, erreicht. [3]

Validierung

Bestätigung durch Bereitstellung eines objektiven Nachweises, dass die Anforderungen für einen spezifischen, beabsichtigten Gebrauch oder eine spezifische, beabsichtigte Anwendung erfüllt worden sind. [3]

Messunsicherheit

Ziel einer Messung ist es, Informationen zu einer bestimmten Größe - der Messgröße - zu erhalten. Keine Messung ist absolut genau. Wenn eine Größe gemessen wird, hängt das Ergebnis vom Messsystem, vom Messverfahren, von den Fertigkeiten des Anwenders, von der Umgebung und von weiteren Einflüssen ab. In vielen Fällen werden die Standard-Messunsicherheit und die erweiterte Standard-Messunsicherheit zur Charakterisierung der Dispersion von Messwerten um einen Mittelwert bei Messungen unter Wiederhol- oder unter Vergleichsbedingungen herangezogen. [3]

Wiederholbarkeit (DIN EN ISO 4259, Variable r):

Grenzwert der Differenz zwischen zwei unabhängigen Ergebnissen, die bei üblicher und korrekter Durchführung desselben Prüfverfahrens an als identisch angesehenem Prüfmaterial in kurzen Zeitintervallen unter den gleichen Prüfbedingungen erhalten wurden, für den erwartet wird, dass eine Wahrscheinlichkeit von 5 % für seine Überschreitung aufgrund von zufälligen Schwankungen besteht.

Als gleiche Prüfbedingungen gelten gleicher Bearbeiter, gleiche Prüfeinrichtung, gleiche Kalibrierung und gleiches Labor. [2]

Vergleichbarkeit (DIN EN ISO 4259, Variable R):

Grenzwert der Differenz zwischen zwei unabhängigen Ergebnissen, die bei üblicher und korrekter Durchführung desselben Prüfverfahrens an als identisch angesehenem Prüfmaterial unter unterschiedlichen Prüfbedingungen erhalten wurden, für den erwartet wird, dass eine Wahrscheinlichkeit von 5 % für seine Überschreitung aufgrund von zufälligen Schwankungen besteht.

Als unterschiedliche Prüfbedingungen gelten: unterschiedliche Bearbeiter, unterschiedliche Prüfeinrichtung, unterschiedliche Kalibrierungen und verschiedene Labore. [2]

3 Beschreibung

Die Prüfungen im Bereich Mineralöl und verwandte Erzeugnisse basieren auf chemisch, chemisch-physikalischen, physikalischen und motorischen Prüfverfahren. Zur Bewertung von Prüfverfahren werden üblicherweise charakteristische Verfahrenskenngrößen definiert.

Bei genormten Prüfverfahren im Bereich Mineralöl und verwandte Erzeugnisse werden Angaben zur Präzision der Verfahren gemacht, die die Einflussgrößen für die Messungen hinreichend berücksichtigen und somit zur Abschätzung der Messunsicherheit herangezogen werden können.

3.1 Voraussetzungen, Prüfnorm

Beim Erstellen von genormten Prüfverfahren werden die Einflussfaktoren auf das Prüfergebnis so weit wie möglich berücksichtigt. Diese sollten in der Norm aufgeführt und transparent dargestellt werden, um die dargestellte Messunsicherheit nachvollziehen zu können. In der Praxis wird in der Norm, ohne dass alle Einflussfaktoren im Einzelnen bekannt sein müssen, die Präzisionsangabe aus empirischen Daten abgeleitet.

Nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditierte Laboratorien müssen sich über die Größen, die Einfluss auf das Prüfergebnis haben, im Klaren sein. Durch die Verifizierung eines genormten Prüfverfahrens wird dokumentiert, dass alle Einflüsse dergestalt sind, dass die konkrete Prüfung mit den in der Norm vorgegebenen Präzisionsangaben durchgeführt werden kann.

Sind in einer Norm die Präzisionsdaten Wiederholbarkeit und Vergleichbarkeit entsprechend DIN EN ISO 4259 oder auf der Basis vergleichbarer Standards angegeben, kann das Labor die Vergleichbarkeit (R) zur Schätzung der Messunsicherheit übernehmen.

Falls die Prüfnorm keine Präzisionsangaben enthält, muss die Messunsicherheit nach anderen Kriterien ermittelt werden. Dann ist dieser Leitfaden nicht anwendbar.

3.2 Dokumentation und Archivierung

Das Labor muss über eine gültige Arbeitsanweisung für das verwendete genormte Prüfverfahren verfügen. Die verwendete Prüfnorm muss darin eindeutig zitiert werden.

Alle Daten, die zur Bestätigung der charakteristischen Verfahrenskenngrößen (Verifizierung) ermittelt wurden, sind aufzuzeichnen und zusammen mit dem Freigabevermerk wie Prüfergebnisse aufzubewahren.

Die Kompetenz des Mitarbeiters sowie die Befugnis, die Verifizierung des Verfahrens zu bestätigen und somit das Verfahren für die Routine freizugeben, muss nachgewiesen werden.

3.3 Berechnung der Messunsicherheit aus der Vergleichbarkeit

Generell basieren alle Verfahren zur Berechnung von Messunsicherheiten auf Standardabweichungen der einzelnen Einflussfaktoren. Die Norm DIN ISO 21748:2014 [4] geht davon aus, dass – bedingt durch die Rahmenbedingungen eines Ringversuchs – alle Einflussfaktoren einen Beitrag zur Vergleichbarkeit liefern. Somit ist die Vergleichs-Standardabweichung eines Prüfverfahrens eine valide Basis zur Berechnung der Messunsicherheit.

Zudem geht DIN ISO 21748 davon aus, dass die Vergleichbarkeit numerisch aus einem Term für die Richtigkeit und einem Term für die Wiederholbarkeit zusammengesetzt ist. Somit muss die Wiederholbarkeit nicht zusätzlich herangezogen werden, um die Messunsicherheit zu ermitteln.

DIN ISO 21748 berechnet die Messunsicherheit durch Addition von 3 Termen:

- Vergleichbarkeit des Prüfverfahrens gemäß Norm
- Intrinsischer Fehler des Prüfverfahrens
(Bei normgerechter Durchführung des Prüfverfahrens durch die Laboratorien ist dieser Fehler im Kontext des vorliegenden Dokuments zu vernachlässigen, da dieser Wert vom Prüfverfahren selbst abhängig ist und nicht vom durchführenden Prüflabor).
- Abweichung des einzelnen Prüflabors vom wahren Wert (Bias)
(Einen Bias kann das einzelne Labor nur durch wiederholte Vergleichsmessungen in Ringversuchen oder an zertifizierten Referenzen erkennen.)

Die DIN EN ISO/IEC 17025 fordert die Schätzung der Messunsicherheit, jedoch nicht zwingend nach DIN ISO 21748. Die Forderungen der DIN EN ISO/IEC 17025 können hinreichend erfüllt werden, indem das Rechenverfahren der DIN ISO 21748 im vorliegenden Dokument dahingehend vereinfacht wird, dass auf die Ermittlung der beiden letztgenannten Terme verzichtet wird. Somit ist die Ver-

gleichbarkeit (R) für die Berechnung der Messunsicherheit ausreichend; sie ist jedoch zunächst mit Hilfe von Gleichung (1) in die entsprechende Vergleichs-Standardabweichung (s_R) umzurechnen, welche identisch ist mit der Standardunsicherheit (u):

$$s_R = \frac{R}{1,96 \cdot \sqrt{2}} = u \quad (1)$$

Bemerkung: Der Faktor 1,96 entspricht dem beidseitigen 95%-Vertrauensintervall der Standardnormalverteilung.

Die Angabe der Messunsicherheit (z.B. in Prüfberichten) erfolgt in der Regel in Form der erweiterten Messunsicherheit (U), die sich mittels Gleichung (2) aus der Standardunsicherheit (u) durch Multiplikation mit dem Erweiterungsfaktor (k) berechnen lässt:

$$U = k \cdot u \quad (2)$$

In der Praxis hat sich der Erweiterungsfaktor $k=2$ als Standardwert etabliert, sodass die erweiterte Messunsicherheit (U) etwa als 95%-Vertrauensintervall des jeweiligen Prüfergebnisses zu verstehen ist. Da die Definition des Erweiterungsfaktors jedoch in der Verantwortung des einzelnen Labors liegt, ist die erweiterte Messunsicherheit grundsätzlich zusammen mit dem verwendeten Erweiterungsfaktor anzugeben (vgl. Beispiel im Anhang A).

Die auf diese Weise berechnete erweiterte Messunsicherheit (U) hat dieselbe Einheit wie die zugrundeliegende Messgröße (z.B. °C, mg/kg). Alternativ dazu ist auch die Angabe der relativen erweiterten Messunsicherheit (U_{rel}) möglich, die durch Division mit dem Prüfergebnis (M) aus Gleichung (3) erhalten und in der Einheit % angegeben wird:

$$U_{rel} = 100 \cdot \frac{U}{M} \quad (3)$$

Das zuvor beschriebene mathematische Verfahren ist die einfachste, allerdings nicht die einzige Methode zur Abschätzung der Messunsicherheit. Die auf diese Weise berechnete Messunsicherheit stellt die Messfähigkeit des einzelnen Labors in der Regel schlechter dar, als es den Möglichkeiten des Labors entspricht. Da allein die Vergleichbarkeit des Prüfverfahrens in die Berechnung eingeht, finden individuelle Faktoren des einzelnen Prüflabors keine Berücksichtigung, d.h. das hier beschriebene Verfahren liefert für alle Laboratorien dieselbe Messunsicherheit. Es liegt im Ermessen des jeweiligen Prüflabors, sich durch mathematisch aufwändigere Methoden zur Abschätzung der Messunsicherheit von anderen Laboratorien abzugrenzen (z.B. zu Zwecken des Marketings). Diese aufwändigeren Methoden liefern in der Regel eine kleinere Messunsicherheit und bilden die Messfähigkeit des Prüflabors realistischer ab. In jedem Fall ist darauf zu achten, dass die Forderungen der DIN EN ISO/IEC 17025 eingehalten werden.

3.4 Anwendung auf motorische Testverfahren (CEC-Verfahren)

Nimmt das Labor an den angebotenen Ringversuchen bzw. Referenzierungsprogrammen teil, kann das Labor die Messunsicherheit aus den in diesen ermittelten Wiederholbarkeiten und Vergleichbarkeiten herleiten, solange die Ergebnisse bei Verwendung von definierten Referenzmaterialien in den in der Prüfnorm angegebenen Grenzen liegen.

3.5 Verifizierung der Angaben zur Messunsicherheit

Das Ergebnis der Leistungscharakterisierung, d. h. die Ermittlung der einzelnen Kenngrößen, muss nachvollziehbar und vollständig dokumentiert sein. Das Labor muss die Messunsicherheit mit den für die Prüfungen eingesetzten Geräten verifizieren.

Zur Verifizierung eines Verfahrens muss das Labor die folgenden charakteristischen Kenngrößen dokumentieren:

1. Definition des Anwendungsbereiches (Bestandteil der Norm)
2. Bestimmung der Wiederholstandardabweichung ($n \geq 10$) mit den für die Prüfung eingesetzten Prüfgeräten.
In Ausnahmefällen muss das Labor begründen, warum weniger Messungen durchgeführt wurden (z.B. motorische Prüfverfahren).
3. Regelmäßige und erfolgreiche Teilnahme an Ringversuchen
Kriterium für eine erfolgreiche Teilnahme ist $\mu - \frac{R}{\sqrt{2}} \leq x \leq \mu + \frac{R}{\sqrt{2}}$
 μ : Mittelwert Ringversuch, R: Vergleichbarkeit der Norm, x: Messwert
und z-Score des letzten Ringversuches kleiner 2
(oder eine Auswertung des Ringversuches mit entsprechenden Korrekturmaßnahmen)
4. Wenn keine Ringversuche möglich sind, z.B. vor der Erstinbetriebnahme, dann ist die Messung von zertifizierten Referenzmaterialien im Anwendungsbereich der Norm ein probates Mittel.

Die Bestimmung der charakteristischen Kenngrößen erfolgt für den zu erwartenden und zu definierenden Anwendungsbereich.

Falls der Anwendungsbereich bereits in der Prüfnorm definiert ist, kann das Labor diesen Anwendungsbereich übernehmen, ohne diesen neu zu ermitteln. Aus der Arbeitsanweisung des Labors muss hervorgehen, wie sichergestellt wird, dass der gesamte Anwendungsbereich abgedeckt ist (z.B. durch die Art der Kalibration).

3.5.1 Freigabe verifizierter Verfahren

Die Kompetenz des Mitarbeiters sowie die Befugnis, die Verifizierung des Verfahrens zu bestätigen und somit das Verfahren für die Routine freizugeben, muss nachgewiesen werden. Das Labor muss nachweisen, dass die eigenen Prüfergebnisse innerhalb der in der Prüfnorm angegebenen Wiederholbarkeit (r) liegen.

3.5.2 Verifizierung nach Verfahrensänderungen

In den Fällen, in denen aus analytischen oder organisatorischen Gründen (z. B. Reagenzienwechsel) eine Änderung einer Prüfnorm erfolgt, muss das Labor nachweisen, dass es in der Lage ist, dieses geänderte Verfahren durchzuführen. Das Labor muss ebenfalls nachweisen, dass die eigenen Prüfergebnisse innerhalb der in der Prüfnorm angegebenen Wiederholbarkeit (r) liegen. Der Zeitpunkt der Einführung des neuen Verfahrens ist zu dokumentieren.

Nach grundlegenden Eingriffen in das verwendete Prüfgerät hat der Nachweis zu erfolgen, dass die Präzisionsdaten der Norm auch nach z.B. Umbauten, Reparaturen oder Firmware-Wechsel erreicht werden.

3.5.3 Regelmäßige Kontrolle der Verfahren

Die Verfahren sind im laufenden Betrieb durch geeignete Kontrollen fortlaufend zu verifizieren. Das kann z.B. durch folgende Maßnahmen erfolgen.

- Kontrollkarten oder gleichwertiger regelmäßiger Vergleich (z.B. Auswertung von Kalibrierkurven),
- Teilnahme an Ringversuchen,
- Wenn für einen Parameter kein Ringversuch angeboten wird, sind Vergleichsmessungen zwischen Laboratorien anzustreben,
- Auswertung von Kalibrierkurven,
- Regelmäßige Kontrolle mit zertifizierten Referenzen, stabilen Betriebsproben oder mit Reinsubstanzen.

4 Literatur

- [1] DIN EN ISO/IEC 17025:2005-08, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:2005)*
- [2] DIN EN ISO 4259, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung und Anwendung der Werte für die Präzision von Prüfverfahren*
- [3] JCGM 200-2012, *International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM), 3rd edition, 2008 version with minor corrections*
- [4] DIN ISO 3534-2:2013-12, *Statistik - Begriffe und Formelzeichen - Teil 2: Angewandte Statistik (ISO 3534 2:2006)*
- [5] DIN ISO 21748:2014-05, *Leitfaden zur Verwendung der Schätzwerte der Wiederholpräzision, der Vergleichpräzision und der Richtigkeit beim Schätzen der Messunsicherheit (ISO 21748:2010)*

5 Weiterführende Literatur

Bell, Stephanie, *Measurement Good Practice Guide No. 11. A Beginner's Guide to uncertainty of Measurement. Tech. rep., National Physical Laboratory, 1999*

DIN EN ISO 14111:2000-06, *Erdgas - Leitlinien für die Rückführbarkeit in der Analytik (ISO 14111:1997)*

DIN ISO 11352:2013-02, *Wasserbeschaffenheit - Abschätzung der Messunsicherheit beruhend auf Validierungs- und Kontrolldaten (ISO 11352:2012)*

DEV A0-4, "Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit aus Validierungsdaten"

EA-4/16 G:2003-12, *EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing*

DIN ISO 5725-2:2002-12, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen - Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:1994 einschließlich Technisches Korrigendum 1:2002)*

DIN 32645:2008-11, *Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung, 2008*

DIN ISO 3534-2:2013-12, *Statistik - Begriffe und Formelzeichen - Teil 2: Angewandte Statistik (ISO 3534 2:2006)*

6 DAkS - Dokumente

- | | |
|--------------|--|
| 71 SD 1 020 | Anforderungen zur Akkreditierung im Bereich Mineralöl und verwandte Erzeugnisse |
| 71 SD 1 021 | Flexibler Geltungsbereich der Akkreditierung für Prüfungen im Bereich Mineralöl und verwandte Erzeugnisse |
| 71 SD 1 022 | CEC-Prüfverfahren im Bereich Mineralöl und verwandte Erzeugnisse |
| 72 FB 005.26 | Verfahrensmatrix Anlage zu 71 SD 1 020 Anforderungen zur Akkreditierung im Bereich Mineralöl und verwandte Erzeugnisse |

Anhang

Beispiel für die Berechnung der Messunsicherheit aus der Vergleichbarkeit des Prüfverfahrens

Prüfgegenstand:	Dieselmotorkraftstoff
Prüfverfahren:	DIN EN ISO 20846: 2012-01
Messgröße:	Schwefelgehalt
Prüfergebnis:	8,8 mg/kg
Vergleichbarkeit:	$0,1120 \cdot x + 1,12 = 2,106$
Vergleichs-Standardabweichung (Gl. 1):	$\frac{2,106}{1,96 \cdot \sqrt{2}} = 0,760$ (= Messunsicherheit u)
Erweiterte Messunsicherheit U (k=2) (Gl. 2):	$2 \cdot 0,760 = 1,52$
Relative erweiterte Messunsicherheit (Gl. 3):	$100 \cdot \frac{1,52}{8,8} = 17,3 \%$

Angabe der erweiterten Messunsicherheit in Dokumenten:

- Schwefelgehalt (DIN EN ISO 20846: 2012-01) = 8,8 mg/kg ± 1,5 mg/kg (k=2)
- Schwefelgehalt (DIN EN ISO 20846: 2012-01) = 8,8 mg/kg
Relative erweiterte Messunsicherheit = 17 % (k=2)