

Messtechnische Begriffe und ihre Bedeutung im Laboralltag, Teil 1: Richtigkeit, Präzision und Genauigkeit

Marco Zappa

Ein Kennzeichen von Professionalität in der Analytik ist die korrekte Verwendung von messtechnischen Begriffen wie Messabweichung, Präzision, Richtigkeit, Genauigkeit, Messunsicherheit. Was diese Begriffe im messtechnischen Alltag im Labor bedeuten und wie Sie das Vertrauen in die Qualität der eigenen Messergebnisse stärken können, ist Thema dieses zweiteiligen Beitrags.

METTLER TOLEDO

Einleitung

Messergebnisse sollen die Wirklichkeit abbilden und dadurch eine Grundlage für Entscheidungen schaffen. Zudem soll man einem einzelnen Messergebnis möglichst ohne Wiederholmessungen vertrauen können. Damit dies möglich ist, sollten systematische und zufällige Messabweichungen soweit wie möglich quantifiziert und minimiert werden. Eine genaue Kenntnis der Ursachen der Messabweichungen ist von zentraler Bedeutung. Erst diese Kenntnis ermöglicht es, ein Analyseverfahren bezüglich dessen Richtigkeit und Präzision zu optimieren.

Welche Ursachen Messabweichungen in der Thermischen Analyse haben können und wie man sie identifiziert und vermeidet, wird anhand von Beispielen der DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie), TGA (Thermogravimetrische Analyse), TMA (Thermomechanische Analyse) und DMA (Dynamisch-mechanische Analyse) in diesem ersten Teil erläutert. Im zweiten Teil (UserCom 30) wird das Konzept zur Bestimmung der Messunsicherheit erarbeitet.

Systematische und zufällige Messabweichungen

Messergebnisse sind nie fehlerfrei, sondern schwanken naturgemäß mehr oder weniger stark um einen zentralen Wert und weichen je nach Güte des Messverfahrens zusätzlich mehr oder weniger

von einem als „wahr“ anerkannten Wert ab (siehe Abbildung 1). Die Differenz eines Messergebnisses C_i zum „wahren“ Wert A setzt sich also aus zwei Anteilen zusammen: einem Anteil, der durch zufällige Messabweichungen (Schwankungen) der Messergebnisse hervorgerufen wird und einem zweitem Anteil, der durch systematische Messabweichungen entsteht. Punkt B entspricht dem Mittelwert einer Messreihe. Die systematische Messabweichung bleibt innerhalb einer Messreihe im Allgemeinen in Grösse und Vorzeichen konstant und gilt für alle Messpunkte, während die zufällige Messabweichung eine Eigenschaft eines einzelnen Messpunktes ist und somit in Grösse und Vorzeichen zufällig variiert.

Ein typisches Beispiel für eine systematische Messabweichung stellt in der Thermogravimetrischen Analyse TGA der Auftrieb dar: Wenn eine Probe bei Umgebungsdruck zum Beispiel in Luft aufgeheizt wird, so nimmt die Dichte der Luft im Ofen mit zunehmender Temperatur ab. In der Folge nimmt der Auftrieb, den Probe, Tiegel und Probenträger erfahren, ab. Dies führt zu einer scheinbaren Massenzunahme der Probe. Wenn dieser systematische Fehler, der vor allem bei kleinen Gewichtsverlusten relevant ist, nicht korrigiert wird, weicht der gemessene Gewichtsverlust vom „wahren“ Wert um einen bestimmten Betrag ab. Der systematische Fehler kann durch eine Leermessung korrigiert werden, die von der Messung mit Probe subtrahiert wird (Leermessung: Anstelle der Probe wird ein leerer Tiegel unter sonst identischen Bedingungen aufgeheizt).

Ein Beispiel einer zufälligen Messabweichung stellt die Streuung der Messwerte

der Schmelzenthalpie von Indium dar, die aus hundert DSC-Messungen ermittelt wurde (siehe Tabelle 1).

Der Durchschnitt aller Messwerte beträgt 28.45 J/g. Die Abweichung zum richtigen Wert (28.51 J/g) stellt eine systematische Messabweichung dar. Die auf zufällige Messabweichungen zurückzuführende Streuung der Messwerte beträgt 0.12 J/g (Standardabweichung).

Präzision, Richtigkeit und Genauigkeit

Neben einem einzelnen Messwert kann auch eine Messreihe betrachtet werden (siehe Abbildung 2). Je geringer die systematische Messabweichung der Einzelwerte ist, desto höher ist die Richtigkeit des Mittelwerts der Messreihe und somit des Analyseverfahrens. Je kleiner die mittlere zufällige Messabweichung der Einzelwerte ausfällt, desto höher ist die Präzision der Messreihe und des Analyseverfahrens. Die Kombination der systematischen und der zufälligen Messabweichung wird als Genauigkeit bezeichnet und ist als Oberbegriff für Präzision und Richtigkeit zu betrachten.

Ein Messergebnis kann somit

- präzise und richtig sein: Dies stellt den Idealfall dar; die Streuung um den Mittelwert und die Abweichung vom „wahren“ Wert sind gering.
- präzise aber unrichtig sein; die Streuung ist zwar klein, doch die Differenz des Mittelwerts zum „wahren“ Wert ist gross.
- unpräzise aber richtig sein; die Streuung der Messwerte ist gross, die Abweichung des Mittelwerts zum „wahren“ Wert ist jedoch gering.
- unpräzise und unrichtig sein; sowohl

Abbildung 1:
Systematische und zufällige Messabweichungen bestimmen die Differenz eines Messergebnisses C_i zum „wahren“ Wert A . B stellt den Mittelwert einer Messreihe dar.

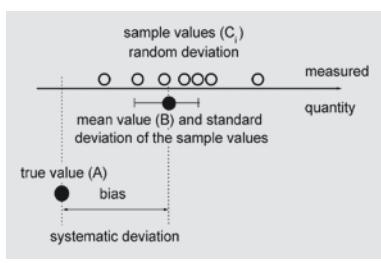


Tabelle 1:
Bestimmung der Schmelzenthalpie von Indium in J/g mittels DSC; die gleiche Probe wurde 100-mal mit jeweils 10 K/min aufgeheizt.

28.417	28.308	28.477	28.592	28.583	28.642	28.208	28.424	28.572	28.329
28.373	28.262	28.245	28.341	28.364	28.215	28.387	28.405	28.465	28.409
28.414	28.409	28.599	28.441	28.429	28.393	28.669	28.546	28.714	28.377
28.634	28.271	28.510	28.550	28.663	28.441	28.392	28.525	28.408	28.534
28.290	28.356	28.281	28.410	28.446	28.453	28.414	28.694	28.257	28.368
28.164	28.611	28.308	28.377	28.534	28.502	28.547	28.516	28.298	28.326
28.527	28.486	28.346	28.423	28.465	28.512	28.465	28.349	28.659	28.504
28.458	28.542	28.546	28.379	28.348	28.573	28.317	28.277	28.529	28.521
28.695	28.610	28.595	28.463	28.450	28.500	28.447	28.333	28.253	28.542
28.499	28.519	28.474	28.336	28.587	28.415	28.357	28.359	28.402	28.400

die Streuung als auch die Differenz zum „wahren“ Wert ist gross.

Ein Beispiel einer rein zufälligen Messabweichung stellt die wiederholte Messung einer Foliendicke mittels Thermo-mechanischer Analyse TMA dar. Eine Aluminiumfolie wurde bei 30 °C 10-mal während jeweils 5 Minuten gemessen. Die statistische Auswertung ist in Abbildung 3 dargestellt und ergibt eine mittlere Dicke von 747.182 µm und eine Präzision, ausgedrückt durch die Standardabweichung, von 0.33 µm (= 0.04%). Die Standardabweichung während einer einzelnen Messung beträgt demgegenüber im Mittel lediglich etwa 12 nm (= 0.0016%). Die deutlich grössere Standardabweichung der mittleren Dicke ist dadurch zu erklären, dass die Messsonde bei jeder Messung an einer anderen Stelle in Kontakt mit der Folie ist. Die 0.33 µm sind deshalb im Wesentlichen ein Mass für die Variabilität der Foliendicke. Die 12 nm charakterisieren hingegen das gerätespezifische Rauschen.

Das Zielscheibenbild in Abbildung 2 darf nicht darüber hinwegtäuschen, dass der „wahre“ Wert einer Eigenschaft (repräsentiert durch den Mittelpunkt der konzentrischen Kreise) in Wirklichkeit unbekannt ist. Das heisst für die Aluminiumfolie, dass die Differenz des Mittelwerts der Messreihe zum „wahren“ Wert, also der effektiven Dicke, unbekannt ist. Die Richtigkeit der Messungen ist also prinzipiell nicht feststellbar. Hier kommt nun das Konzept des richtigen, statt „wahren“ Werts ins Spiel.

Wahrer und richtiger Wert

Jedes analytische Verfahren bringt zwangsläufig systematische und zufällige Messabweichungen mit sich, so dass auch die zertifizierten Referenzwerte nicht die wahren sondern die richtigen, das heisst allgemein anerkannten, mit Unsicherheiten behafteten Werte wiedergeben. Der wahre Wert einer Messgrösse ist somit naturgemäss unbekannt; er ist theoretischer Natur und kann nie mit Sicherheit bestimmt werden. Somit ist jede Kalibrierung (d.h. die Ermittlung der Abweichung zwischen gemessenem Wert und richtigem Wert) und Justierung (d.h. die Anpassung des gemessenen Wertes

an den richtigen Wert) durch die Genauigkeit des Referenzmaterials bestimmt. Dasselbe gilt für jede Messung, die auf dieser Justierung basiert.

Wenn man beispielsweise für die DSC-Wärmestromjustierung das Referenzmaterial Indium vom National Institute of Standards and Technology (NIST) verwendet, so ist zu bedenken, dass der zertifizierte Wert 28.51 ± 0.19 J/g beträgt ($= \pm 0.65\%$). Die Genauigkeit von Enthalpien durch eine DSC-Messung kann bei der Schmelztemperatur von Indium (156.6 °C) also nicht besser als 1.3% sein.

Für das Beispiel mit der Aluminiumfolie (Abbildung 3) bedeutet dies, dass die Richtigkeit der gemessenen Foliendicke nur so gut sein kann wie die Unsicherheit des Längenkalibriersets, mit denen die Längenjustierung der TMA durchgeführt wird. Diese Unsicherheit beträgt ± 1.08 µm auf eine Länge von 1 mm. Die Unsicherheit (± 1.08 µm) ist also höher als die Standardabweichung (± 0.33 µm).

Definitionen – eine Übersicht

Zufällige Messabweichungen sind die Ursache dafür, dass einzelne Messergebnisse um ihren Mittelwert schwanken. Die Grösse der zufälligen Messabweichungen bestimmt die Präzision einer Messreihe.

Synonym: zufällige Fehler

Englisch: random error(s)

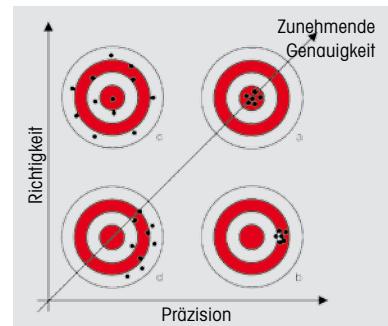
Systematische Messabweichungen

sind die Ursache der Differenz zwischen dem Mittelwert einer Messreihe und einem als „richtig“ anerkannten Wert. Die Summe der systematischen Messabweichungen bestimmt die Richtigkeit einer Messreihe.

Synonyme: systematische Fehler, Bias

Englisch: systematic error(s), bias, offset

Genauigkeit beschreibt die Übereinstimmung zwischen dem „richtigen“ Wert und einem einzelnen Messwert. Genauigkeit umfasst somit sowohl systematische als auch zufällige Fehler und ist als Oberbegriff für Richtigkeit und Präzision zu betrachten. Ein Messergebnis ist genau, wenn es frei von systematischen und zufälligen Fehlern ist.



Synonym: -

Englisch: accuracy, accuracy of measurement

Präzision ist das Ausmass der Streuung von Messwerten untereinander. Je kleiner die zufälligen Fehler eines Analyseverfahrens sind, desto weniger streuen dessen Ergebnisse und desto besser ist die Präzision des Verfahrens. Abhängig davon, unter welchen Bedingungen die Messwerte ermittelt wurden, sind unterschiedliche Arten von Präzision zu verwenden: Die Wiederholpräzision und die Vergleichspräzision.

Als quantitatives Mass für die Präzision dient die Standardabweichung oder das Konfidenzintervall. Beide werden häufig in Prozenten vom Mittelwert ausgedrückt.

Synonym: Streuung

Englisch: precision

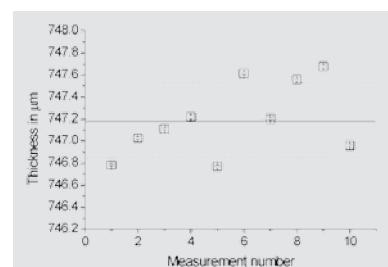


Abbildung 2:
Je höher die Präzision eines Analyseverfahrens ist, desto geringer ist die zufällige Messabweichung der Einzelwerte vom Mittelwert. Unabhängig von der Präzision ist die Richtigkeit. Sie beschreibt die Differenz zwischen „wahrem“ Wert (hier: Zentrum der konzentrischen Kreise) und dem Mittelwert der Messreihe.

Abbildung 3:
Zehn TMA-Messungen zur Ermittlung der Dicke einer Aluminiumfolie (Isotherm 30 °C); die ausgezogene Linie entspricht dem Mittelwert der zehn Messungen; punktiert eingetragen ist die Präzision als Standardabweichung der Messreihe (0.33 µm). Die Standardabweichung während jeder Einzelmessung beträgt durchschnittlich 12 nm.

Wiederholpräzision bzw. Vergleichspräzision

ist definiert als Streuung

zwischen Ergebnissen aufeinander folgender Messungen derselben Messgrösse,

ausgeführt unter Wiederholbedingungen bzw. Vergleichsbedingungen. Quantitativ

werden sie mit der Wiederholstandardabweichung bzw. der Vergleichsstandardabweichung angegeben.

Unter Wiederholbedingungen werden die Faktoren a) bis h) als konstant bzw. erfüllt angenommen, während sie unter Vergleichsbedingungen variieren können:

- a) Probenmaterial
 - b) Messtechniker
 - c) Messinstrument
 - d) Messverfahren und Messmethode
 - e) Probenahme und Probenpräparation
 - f) Ort
 - g) Umgebungsbedingungen
 - h) Durchführung der Messreihe
- innerhalb einer kurzen Zeitspanne.

Obwohl in vielen Fällen die Wiederholbedingungen nicht streng eingehalten werden (die Durchführung der Messreihe erfolgt nicht innerhalb einer kurzen Zeitspanne), wird oft näherungsweise von Wiederholbedingungen ausgegangen, sofern alle anderen Wiederholbedingungen erfüllt sind.

Synonyme: Wiederholbarkeit bzw.

Vergleichbarkeit

Englisch: repeatability, reproducibility

Richtigkeit beschreibt die Übereinstimmung zwischen dem Mittelwert einer Messreihe und dem richtigen Wert. Je kleiner die systematischen Fehler eines Analyseverfahrens sind, desto besser ist dessen Richtigkeit. Ein Verfahren ist dann richtig, wenn es keine systematischen Messfehler aufweist.

Synonym: -

Englisch: trueness, accuracy
of the mean

Richtiger Wert – der richtige Wert einer Messgrösse ist ein allgemein anerkannter jedoch mit Unsicherheit behafteter Wert mit unbekannter Differenz zum wahren Wert. Ein Beispiel dafür ist

die Schmelzenthalpie des Referenzmaterials Indium mit einem von NIST zertifizierten Wert von $28.51 \pm 0.19 \text{ J/g}$.
Synonym: -
Englisch: conventional true value, best estimate, assigned value, correct value, nominal value

Wahrer Wert – der wahre Wert einer Messgrösse ist naturgemäss unbekannt. Er ist theoretischer Natur und kann nie mit Sicherheit bestimmt werden. Ausnahmen sind beispielsweise der Schmelzpunkt von Indium (156.6°C) oder der Tripelpunkt von Wasser (273.16 K), welche beide als wahre Werte definiert sind.
Synonym: -
Englisch: true value

Die wichtigsten Quellen von Messabweichungen

Das Ziel jedes Analytikers ist es, ein Messergebnis mit hoher Genauigkeit zu erzielen. Daher müssen die Faktoren, welche systematische und zufällige Messabweichungen hervorrufen, identifiziert und minimiert werden. Das Minimieren von systematischen Messabweichungen führt dazu, dass die Messergebnisse die Wirklichkeit immer besser abbilden, da die Differenz zum richtigen Wert verkleinert wird und im besten Fall null beträgt. Geringe zufällige Messabweichungen sind nötig, damit man mit möglichst wenigen Messungen dem richtigen Wert möglichst nahe kommt. In der analytischen Messtechnik gibt es eine Reihe von Faktoren, die zu systematischen und/oder zufälligen Messabweichungen führen können.

Die einflussreichsten sind: Einflüsse des Verfahrens (oft auch Methoden-Bias genannt), Geräteeinflüsse, Probenahme und Probenpräparation, Umwelteinflüsse, experimentelle Parameter, Auswertungsmethodik, zeitliche Abhängigkeiten, Unzulänglichkeiten des Messtechnikers und „grobe Fehler“. Alle systematischen Messabweichungen können unter gewissen Voraussetzungen zu zufälligen Messabweichungen werden. Dies gilt insbesondere dann, wenn sich der Messtechniker der experimentellen Einflussgrössen auf sein Messergebnis nicht bewusst ist und wenn die Messungen nicht unter konstanten sondern wechselnden Bedingungen durchgeführt werden. Eine strikte Unterteilung in systematische und zufällige Messabweichungen ist daher für eine praxisnahe Betrachtung der Ursachen von Messabweichungen ungeeignet.

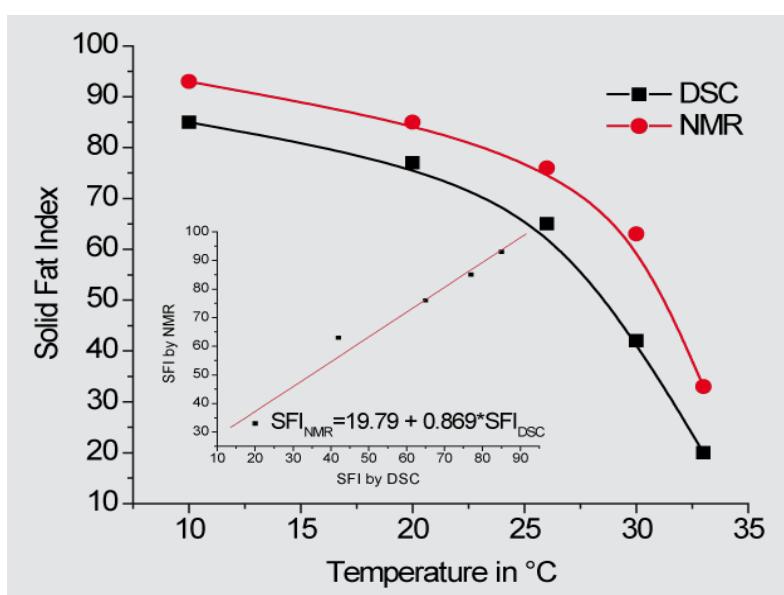
Einflüsse des Verfahrens

Analytische Ergebnisse, die mit ungleichen Verfahren gemessen werden, führen häufig zu unterschiedlichen Ergebnissen, ohne dass die Gründe dafür klar erkennbar sind.

Beispiel: Die Glasumwandlungstemperatur kann mit mehreren Messtechniken bestimmt werden: mittels DSC, basierend auf der Änderung der spezifischen Wärmekapazität, mit TMA, basierend auf der Änderung des Ausdehnungskoeffizienten und mit DMA, basierend auf der Änderung des Elastizitätsmoduls. Der Grund der Abweichungen liegt hier darin, dass jede Messtechnik eine andere physikalische Eigenschaft und ihre Änderung misst und die Resultate daher prinzipiell nur eingeschränkt miteinander verglichen werden können.

Beispiel: Der Solid Fat Index (SFI) gibt an, welcher Prozentsatz eines Fettes bei einer bestimmten Temperatur noch als Kristall vorliegt. Der SFI wird häufig mittels DSC oder NMR bestimmt. Abbildung 4 zeigt, dass der mit DSC bestimmte SFI systematisch tiefer liegt als der mittels NMR ermittelte Wert. Zwischen den beiden Messmethoden besteht ein linearer Zusammenhang, so dass DSC-Ergebnisse in SFI-Werte umgerechnet werden können (und umgekehrt). Diese systematische Abweichung zwischen zwei

Abbildung 4:
Bestimmung des
Solid Fat Index (SFI)
mittels DSC und
NMR.



Methoden wird als Methoden-Bias bezeichnet (nicht zwingend linear).

Geräteeinflüsse

Eine häufige Ursache von systematischen Messabweichungen liegt in einer fehlerhaften Justierung des Messgerätes.

Beispiel: Wenn in der DSC die Wärimestromjustierung um 10% falsch ist, so werden sämtliche berechneten Enthalpien (Peakflächen) und Wärmekapazitätsänderungen (z.B. Glasübergangsstufe) ebenfalls um 10% daneben liegen.

Voraussetzung für eine Justierung mit Referenzmaterialien ist, dass solche Materialien für eine bestimmte Messgröße existieren und ein gewünschter Messbereich abgedeckt werden kann.

Insbesondere wird häufig unter Bedingungen justiert, die nicht den späteren Messbedingungen hinsichtlich Temperaturbereich, Heizrate, Ofenatmosphäre, Druck, Tiegeltyp oder Kraft und Längsbereich entsprechen.

Beispiel: Um im gesamten Steifigkeitsbereich einer DMA zuverlässig messen zu können, muss der gesamte Kraft- und Deformationsbereich justiert werden. Mit der DMA/SDTA 861[®] ist dies möglich. Bei einer Einpunktjustierung wären systematische Messabweichungen ober- und unterhalb dieses Punktes in Kraft, Deformation und somit Elastizitätsmodul zu erwarten.

Auch die Qualität und der Zustand der Messgeräte können die Messergebnisse beeinflussen.

Beispiel: Ein DSC-Gerät muss eine Symmetrie zwischen Heizen und Kühlen besitzen, das heißt eine Temperaturjustierung im Heizmodus muss auch für Kühlexperimente gültig sein. Ist dies nicht der Fall, sind systematische Messabweichungen bei Kühlexperimenten die Folge.

Geräteauflösung, Empfindlichkeit, Nachweisgrenze, Linearität etc. sind ebenfalls mögliche Ursachen von Messabweichungen, werden jedoch hier nicht weiter diskutiert.

Probenauswahl, Probenahme und Probenpräparation

Die gängige Praxis, die Probenpräparation an den unerfahrenen Mitarbeiter zu delegieren, ist problematisch, da gerade dieser Schritt in der Thermischen Analyse Erfahrung und ein umfassendes Verständnis des Messvorganges erfordert.

Beispiele: Faktoren, die bei der Probenpräparation bei Nichtbeachtung zu Messabweichungen führen können:

- Veränderung der Probe durch zu hohe mechanische oder thermische Belastung (z.B. durch ungeeigneter Trennungstechnik)
- Zeitliche Änderung der Materialkennwerte (z.B. durch Verlust von Feuchtigkeit)
- Instabilität der Probe (z.B. gegenüber Sauerstoff)
- Alterung des Probenmaterials während der Lagerung (z.B. durch Licht)
- Probenveränderung während dem Transport (z.B. Feuchteaufnahme)
- Kontamination der Probe durch unreinigte Gerätschaften (z.B. Säge, Pinzette, Spritze etc.)
- Undefinierter Wärmekontakt zwischen Probe und Tiegel (DSC und TGA), ungenaue Einwaage (oder schlecht justierte Waage), ungenaue Bestimmung der Probengeometrie (TMA und DMA) etc.

Beispiel: Die genaue Kenntnis der Probengeometrie ist unabdingbar, um mit der DMA genaue Werte für den Elastizitätsmodul zu messen. Die Probendicke einer 3-Punkt-Biege-Probe betrage beispielsweise 1.865 mm. Mit dem zur Verfügung stehenden Längenmessgerät sei 1.9 mm für die Probendicke ermittelt worden. Der systematische Fehler im Modulwert aufgrund der ungenau bestimmten Probendicke beträgt -5.7%. Der Fehler von bloss 35 µm in der Probendicke wiegt besonders schwer, da sie mit der dritten Potenz in den Geometriefaktor eingeht.

Neben materialspezifischen Belangen der Probenahme ist auch der Probenahmeprozess zu beachten. Hier ist festzulegen, wie man aus einer Grundgesamtheit Stichproben auswählt, wie man sie bezeichnet und welche Wege sie durchlaufen, bis sie schliesslich gemessen werden.

Ein ausgereifter sampling plan (siehe Abbildung 5) erlaubt es, einen gleich bleibenden Probenahmeprozess unabhängig vom Experimentator zu schaffen, Schwachstellen der Probenahme aufzudecken und eine gute Rückführbarkeit der Analyseergebnisse zu gewährleisten. Anhand von Abbildung 5 können die wichtigsten Fragen im Probenahmeprozess vergebenwärtigt werden:

- Welche Fertigungslose sollen untersucht werden?
- An welcher Stelle oder an welchen Stellen eines Fertigungsloses bzw. welches Teil oder welche Teile eines Fertigungsloses sollen untersucht werden?
- Ist der Probenahmeort bzw. der Probenumfang in Anbetracht der Inhomogenität des Fertigungsloses bzw. seiner Teile repräsentativ? Kann von der ausgewählten Probe auf die Grundgesamtheit geschlossen werden?
- Wie gross soll der Probenumfang hinsichtlich Volumen und Stückzahl sein?
- Wie oft soll eine Materialeigenschaft mit wie vielen Proben bestimmt werden?
- Werden die an unterschiedlichen Stellen entnommenen Proben wieder zusammengeführt (aggregate sample) oder separat als test sample weitergeführt?
- Bleibt die Repräsentativität während des Probenahmeprozesses erhalten?

Die Existenz eines sampling plan schliesst die Möglichkeit von Messabweichungen, welche auf den Probenahmeprozess zurückzuführen sind, an sich nicht aus. Ein minderwertiger sampling plan ist ebenso anfällig, systematische und zufällige Messabweichungen zu produzieren wie eine rein zufällige und unüberlegte Probenahme.

Umwelteinflüsse

Eine wichtige Aufgabe bei der Entwicklung von Messverfahren besteht darin, das Messsystem möglichst so von seiner Umgebung abzuschotten oder unempfindlich gegenüber Umwelteinflüssen zu machen, dass eine einwandfreie Messung möglich ist. Die wichtigsten Einflussgrössen auf die Messsignale in der Thermischen Analyse sind Druck, Temperatur, Vibrationen und Kontamination.

Beispiel: Zeitlich begrenzte aber wiederkehrende mechanische Erschütterungen durch Maschinen in unmittelbarer Umgebung des Messgeräts, gepaart mit mangelhafter Unterlage des Geräts können in der TMA nichtreproduzierbare Messabweichungen des Längenausdehnungskoeffizienten einer Probe hervorrufen.

Beispiel: Druckschwankungen in der Gasversorgung können zu erhöhtem Rauschen oder zu periodischen Schwankungen des Waagensignals in der TGA führen.

Methodenparameter und Auswertung

Es ist leicht einzusehen, dass Methodenparameter die Messergebnisse beeinflussen und dass demzufolge die Angabe der Messbedingungen (z.B. Probengewicht,

Probengeometrie, Temperaturbereich, Heiz- und Kühlrate, Atmosphäre, Druck, Tiegel, Kraft, Deformation und Frequenz, Probenahme, Probenvorbereitung und -lagerung) zu jeder Messung gehört.

Beispiele: Die Wahl der Heizrate kann die Glasübergangstemperatur und das Ausmass der Kaltkristallisation eines Kunststoffes massgeblich beeinflussen: Chemische Reaktionen verschieben sich mit zunehmender Heizrate zu höheren Temperaturen und polymorphe Umwandlungen treten bei gewissen Heizraten nicht auf.

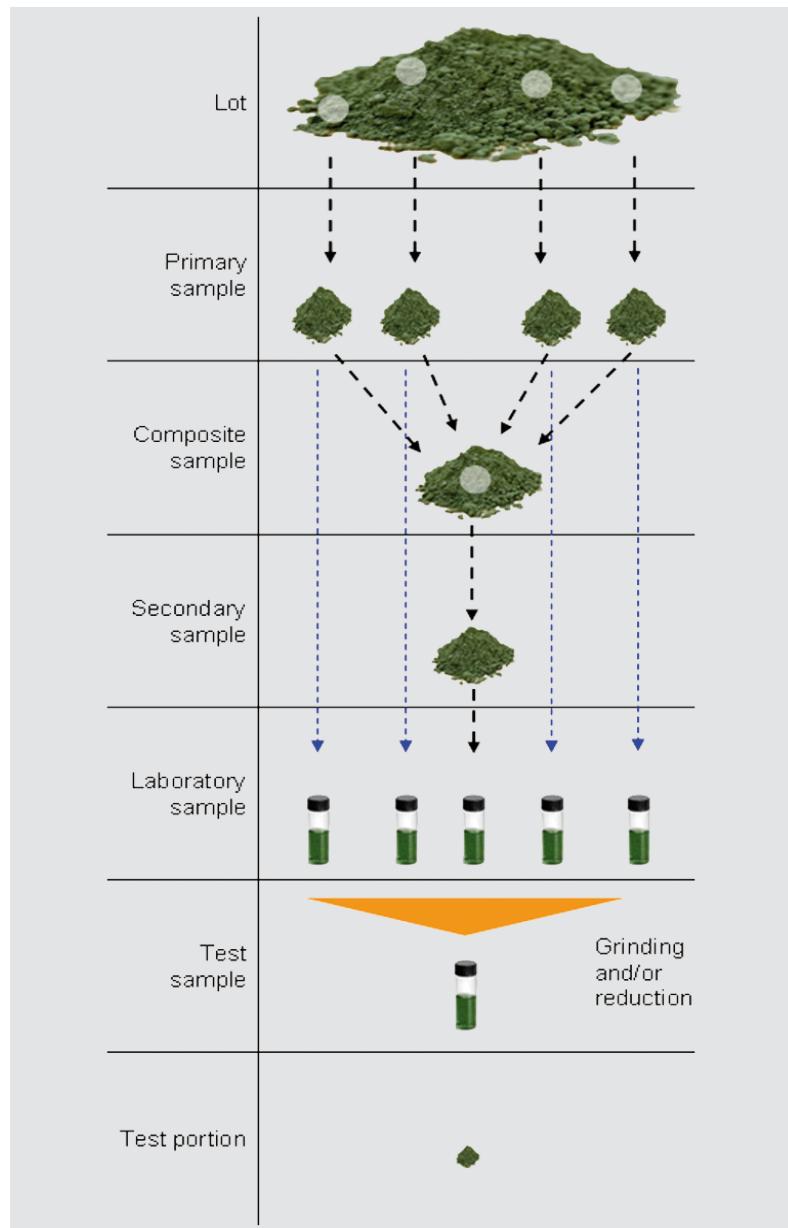
Ein Vergleich von Messergebnissen zwischen Laboratorien ist daher in diesen Fällen nur unter Verwendung der gleichen Heizrate zulässig. Ansonsten sind systematische Messabweichungen zwischen

den Laboratorien die Folge und die Resultate werden gegenseitig angezweifelt.

Neben der Dokumentation der experimentellen Parameter kommt der professionellen Methodenentwicklung, das heisst der qualifizierten Auswahl der Parameter, grosse Bedeutung zu.

Beispiel: Um den Elastizitätsmodul von Polymeren in der DMA richtig zu messen, muss sichergestellt werden, dass in einem Bereich gemessen wird, in dem die an die Probe angelegte Kraft und die daraus resultierende Probendeformation in einem linearem Zusammenhang stehen. Ist dies nicht der Fall, so ist mit systematisch zu tiefen Elastizitätsmodulwerten zu rechnen. Eine vorhergehende Überprüfung des Linearitätsbereiches des Probenmaterials ist daher unumgänglich.

Abbildung 5:
Beispiel eines Probenauswahl- und Probenahmeprozesses (sampling plan).



Auch die Auswertungsmethodik kann zu systematischen oder zufälligen Abweichungen führen, insbesondere beim Vergleich von Messergebnissen von unterschiedlichen Experimentatoren oder Labors.

Beispiele: Die Wahl der Tangenten für die Auswertung eines Glasübergangs und die Art der Auswertung gemäss Richardson, DIN 53765 oder ASTM E1356 ergeben andere Übergangstemperaturen. Die Wahl der Basislinien für die Peakintegration beeinflusst die resultierende Umwandlungsenthalpie und Gewichtsverluste in der TGA können mit und ohne Blankrechnung leichte Unterschiede zeigen.

Zeitliche Abhängigkeiten

Oft hat ganz einfach die Zeit einen Einfluss auf das Messergebnis, zum Beispiel durch unbewusste Veränderungen der Arbeitsweise, schleichenden Wandel der Umweltbedingungen etc.

Beispiel: Mit Pt/Rh-Thermoelementen in Kontakt stehende Stoffe, wie zum Beispiel Sulfide, Karbonate und Silizium, können chemische Reaktionen oder Legierungsbildung verursachen und somit eine schleichende Veränderung der Thermospannung der Thermoelemente in der TGA/DSC zur Folge haben. Die Thermoelemente liefern in der Folge sich ändernde Wärmestromsignale und Temperaturen.

Unzulänglichkeiten des Messtechnikers

Die Eigenheiten des Messtechnikers, insbesondere seine praktische Erfahrung und seine Fertigkeiten im Umgang mit der Methode, sein theoretisches Wissen über die Hintergründe des Messvorgangs, seine Tagesform und Sorgfalt beeinflussen das Ausmass der systematischen und zufälligen Messabweichungen. Es ist grundsätzlich davon auszugehen, dass nicht alle Einflüsse, die zu Messabweichungen führen, vom Messtechniker erkannt werden. In letzter Konsequenz stellt somit die Unzulänglichkeit des Messtechnikers ein wesentliches Hindernis für immer genauere Ergebnisse dar. Denn der Experimentator ist verantwortlich für die Justierung des Messgerätes, die Probenahme und Probenvorbereitung, die Durchführung der Messung inklusive Auswertung und ganz generell für den fachgerechten Betrieb der Messgeräte. Aus diesem Grunde kommt der Ausbildung des Messtechnikers an den von ihm verwendeten Messgeräten eine zentrale Bedeutung zu.

Beispiel: In der DMA wird aus der Steifigkeit der Probe und aus der Probengeometrie der Elastizitätsmodul der Probe berechnet. Dabei wird angenommen, dass die Probensteifigkeit wesentlich kleiner ist als die Probenhaltersteifigkeit. Eine scheinbar unwichtige Änderung der Probengeometrie, kann dazu führen, dass obige Voraussetzung nicht mehr erfüllt ist, was zu einem unter Umständen beträchtlichen systematischen Fehler im Modulwert führen kann.

Beispiel: Für isotherme OIT-(Oxidation Induction Time) Messungen mit dem DSC-Gerät muss dieses auch für Isothermen justiert werden. Ist das Messgerät jedoch nur für dynamische Messungen justiert (z.B. nur für 10 K/min), so sind systematische Fehler in der Isotherm-Temperatur und somit der OIT zu erwarten.

Messabweichungen durch „Grobe Fehler“

Neben systematischen und zufälligen Messabweichungen unterscheidet man noch Messabweichungen durch „Grobe Fehler“. Als grobe, jedoch nicht unbedingt offensichtliche Fehler gelten Fehler

bei der Protokollierung der Messdaten, Rechen-, Vorzeichen- und Rundungsfehler, Programmierfehler in Computerprogrammen, Verwechslung von Probenmaterial, fehlerhafte Einwaage oder Geometriebestimmung der Probe etc. Gegen derartige grobe Fehler helfen nur Sorgfalt und Kontrollen, vorteilhafterweise auch durch andere Personen.

Grobe Fehler entstehen auch als Folge von Missverständnissen sowie aus Unwissenheit sowohl bezüglich der Bedienung der Messgeräte als auch der Einflüsse der Umgebung auf die Messung. Auch die Voreingenommenheit des Messtechnikers, der ein bereits früher erhaltenes Messergebnis bestätigen möchte und dadurch Messergebnisse bewusst oder unbewusst manipuliert, kann Ursache grober Fehler sein.

Entdeckung und Vermeidung von Messabweichungen

Systematische Messabweichungen treten bei jeder Messung in gleicher Grösse und mit dem gleichen Vorzeichen auf. Sie werden im Allgemeinen nur durch Vergleichsmessungen entdeckt, denn mit Wiederholmessungen, das heisst durch einer Vergrösserung des Stichprobenumfangs, können sie weder aufgespürt noch behoben werden. Labors mit unrichtigen Ergebnissen wiegen sich also möglicherweise in Sicherheit, obwohl die ermittelten Ergebnisse erheblich vom richtigen Wert abweichen.

Die wichtigsten Typen von Vergleichsmessungen sind:

• Bewusste Änderung der experimentellen Parameter:

Dies ist eine der erfolgreichsten Methoden zur Entdeckung systematischer Messabweichungen. Bei dieser Methode werden alle relevanten Einflussgrössen der Methode absichtlich systematisch variiert und deren Einfluss auf die Messgrösse quantifiziert. Dieses Vorgehen führt auch zur Kenntnis jener experimentellen Parameter, deren Variation keinen Einfluss auf das Messergebnis hat.

• Wahl einer grundsätzlich anderen Messmethode:

Wird das Messprinzip geändert und werden innerhalb der Messgenauig-

keit gleiche Messergebnisse erhalten, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass keine nennenswerten systematischen Messabweichungen vorliegen. Es ist jedoch zu beachten, dass auch diese Vergleichsmessungen systematischen Fehlern unterliegen können.

• Ringversuche (Round Robin):

An Ringversuchen beteiligen sich immer mehrere Laboratorien, denen jeweils die zu untersuchenden Proben und die Messanleitung zur Verfügung gestellt werden. Der Organisator sammelt anschliessend die Messdaten wieder ein und wertet sie aus. Die Teilnehmer, deren Anonymität gewahrt bleibt, werden über die Endergebnisse verständigt. Ringversuche eignen sich in diesem Zusammenhang insbesondere, um grosse systematische Messabweichungen und schlechte Präzision im eigenen Labor zu entdecken.

Schlussfolgerungen

Genauigkeit ist der übergeordnete Begriff für Richtigkeit und Präzision. Richtigkeit beschreibt das Ausmass der systematischen Messabweichungen vom wahren bzw. richtigen Wert und Präzision das Ausmass der zufälligen Messabweichungen, also der Streuung innerhalb einer Messreihe.

Die wichtigsten Ursachen von Messabweichungen sind Einflüsse des Verfahrens, Geräteeinflüsse, Probenahme und Probenpräparation, Umwelteinflüsse, experimentelle Parameter, Auswertungsmethodik, zeitliche Abhängigkeiten und Unzulänglichkeiten des Messtechnikers. Eine höhere Genauigkeit von analytischen Messergebnissen lässt sich insbesondere durch ein detailliertes Verständnis des Messvorgangs durch den Messtechniker und durch eine fachkundige Methodenentwicklung erreichen.

Literatur

- [1] Validation in Thermal Analysis, METTLER TOLEDO, 2008
- [2] Analytical Measurement Terminology, Royal Society of Chemistry, UK 2000, ISBN 0-85404- 443-4.
- [3] ISO 5725: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results.