

# Messunsicherheit in der Kunststoffanalytik

Ermittlung mit Ringversuchsdaten

Bearbeitet von

Von: Bruno Wampfler, Samuel Affolter, Axel Ritter, und Manfred Schmid

1. Auflage 2017. Buch. 168 S. Kartoniert

ISBN 978 3 446 45286 2

Format (B x L): 16.7 x 24.2 cm

Gewicht: 321 g

[Weitere Fachgebiete > Technik > Verfahrenstechnik, Chemieingenieurwesen, Lebensmitteltechnik > Technologie der Kunststoffe und Polymere](#)

schnell und portofrei erhältlich bei



Die Online-Fachbuchhandlung beck-shop.de ist spezialisiert auf Fachbücher, insbesondere Recht, Steuern und Wirtschaft. Im Sortiment finden Sie alle Medien (Bücher, Zeitschriften, CDs, eBooks, etc.) aller Verlage. Ergänzt wird das Programm durch Services wie Neuerscheinungsdienst oder Zusammenstellungen von Büchern zu Sonderpreisen. Der Shop führt mehr als 8 Millionen Produkte.

# HANSER



## Leseprobe

Bruno Wampfler, Samuel Affolter, Axel Ritter, Manfred Schmid

Messunsicherheit in der Kunststoffanalytik

Ermittlung mit Ringversuchsdaten

ISBN (Buch): 978-3-446-45286-2

ISBN (E-Book): 978-3-446-45315-9

Weitere Informationen oder Bestellungen unter

<http://www.hanser-fachbuch.de/978-3-446-45286-2>

sowie im Buchhandel.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort .....</b>	<b>IX</b>
<b>Die Autoren .....</b>	<b>XI</b>
<b>Zur Nutzung dieses Buches .....</b>	<b>XIII</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>XVII</b>
<b>Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen .....</b>	<b>XIX</b>
<b>Glossar .....</b>	<b>XXI</b>
<b>1 Einführung in die Messunsicherheit .....</b>	<b>1</b>
1.1 Messen – Was ist das? .....	1
1.2 Messunsicherheit in der Prüfung von Kunststoffen .....	5
1.3 Ringversuche .....	5
1.3.1 Kennzahlen aus Ringversuchen .....	6
1.3.2 Berechnung der Kennzahlen .....	9
<b>2 Ermittlung der Messunsicherheit .....</b>	<b>13</b>
2.1 Analytisch-rechnerische Methode .....	13
2.2 Ringversuche und die Zufälligkeit systematischer Einflüsse .....	16
2.3 Ermittlung der Messunsicherheit mit Ringversuchsdaten .....	18
2.4 Empirische Methode .....	23
2.5 Schätzen erlaubt! .....	24

<b>3 Einfluss der Probennahme auf die Messunsicherheit .....</b>	<b>27</b>
3.1 Probenahme und Ringversuch .....	27
<b>4 Unsicherheitsdaten in der praktischen Anwendung .....</b>	<b>31</b>
4.1 Beurteilung von Messdaten .....	31
4.1.1 Einführung .....	31
4.1.2 Vergleich von Resultaten aus verschiedenen Labors .....	35
4.1.3 Vergleich von Daten im gleichen Labor .....	40
4.1.4 Weitere Hinweise zur Beurteilung von Messdaten .....	43
4.2 Angabe eines Resultats mit Messunsicherheit .....	44
4.3 Erläuterungen zu den präsentierten Ringversuchsdaten .....	44
<b>5 Thermoanalyse .....</b>	<b>47</b>
5.1 Dynamische Differenzkalorimetrie DDK/DSC .....	47
5.1.1 Messprinzip .....	47
5.1.2 Ringversuchsdaten – Überblick .....	49
5.1.3 Glasübergangstemperatur $T_g$ .....	50
5.1.4 Änderung der spezifischen Wärmekapazität $\Delta c_p$ .....	53
5.1.5 Kristallinität und Schmelzverhalten von Thermoplasten .....	54
5.1.6 Aushärtungsreaktion von Epoxidharzen .....	55
5.2 Oxidative Induktionszeit und -temperatur .....	56
5.2.1 Messprinzip .....	56
5.2.2 Ringversuchsdaten .....	58
5.3 Thermogravimetrie .....	61
5.3.1 Messprinzip .....	61
5.3.2 Ringversuchsdaten – Übersicht .....	62
5.3.3 Weichmachergehalt .....	63
5.3.4 Rußgehalt .....	63
5.3.5 Glührückstand .....	64
5.4 Dynamisch-Mechanische Analyse DMA .....	64
5.4.1 Messprinzip .....	64
5.4.2 Ringversuchsdaten .....	67
5.5 Beispiele zur Thermoanalyse .....	70
5.5.1 Klebstoffe: Vergleich zweier Proben .....	70
5.5.2 OIT: Vergleich der Werte zweier Labors .....	73

<b>6 Bestimmung der Molmasse .....</b>	<b>77</b>
6.1 Gel-Permeations-Chromatographie GPC/SEC .....	77
6.1.1 Messprinzip .....	77
6.1.2 GPC in organischer Phase .....	79
6.1.3 GPC in wässriger Phase .....	82
6.1.4 Hochtemperatur GPC .....	82
6.1.5 Polydispersitätsindex PDI .....	83
6.2 Schmelze-Massefließrate MFR .....	83
6.2.1 Messprinzip .....	83
6.2.2 Ringversuchsdaten .....	83
6.3 Viskosität an Lösungen .....	85
6.3.1 Messprinzip .....	85
6.3.2 Ringversuchsdaten .....	85
6.4 Beispiele zur Molmassenbestimmung .....	86
6.4.1 MFR: Prüfung der Probe auf Spezifikation und Heterogenität .....	86
6.4.2 Grenzviskosität $[\eta]$ – Schätzung der Standardunsicherheit .....	89
<b>7 Quantifizierung von Haupt- und Nebenbestandteilen .....</b>	<b>95</b>
7.1 Elemente .....	95
7.1.1 Halogene .....	95
7.1.1.1 Analyseverfahren .....	96
7.1.1.2 Ringversuchsdaten .....	97
7.1.2 Schwefel .....	97
7.1.2.1 Analyseverfahren .....	98
7.1.2.2 Ringversuchsdaten .....	98
7.1.3 Stickstoff .....	99
7.1.3.1 Analyseverfahren .....	99
7.1.3.2 Ringversuchsdaten .....	99
7.2 Verbindungen .....	100
7.2.1 Weichmacher .....	100
7.2.1.1 Analyseverfahren .....	100
7.2.1.2 Ringversuchsdaten .....	101
7.2.2 Vinylacetatgehalt in Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren .....	102
7.2.2.1 Analyseverfahren .....	102
7.2.2.2 Ringversuchsdaten .....	103
7.2.3 Wasser .....	104
7.2.3.1 Analyseverfahren .....	104
7.2.3.2 Ringversuchsdaten .....	105

7.3	Glührückstand . . . . .	106
7.3.1	Analyseverfahren . . . . .	106
7.3.2	Ringversuchsdaten . . . . .	106
7.4	Beispiele zur quantitativen Bestimmung . . . . .	108
7.4.1	Weichmacher: Extraktion versus TGA . . . . .	108
7.4.2	Brom: RFA versus Titrimetrie . . . . .	109
<b>8</b>	<b>Quantifizierung von Spurenbestandteilen . . . . .</b>	<b>113</b>
8.1	Elemente: Halbmetalle, Schwermetalle, Brom . . . . .	113
8.1.1	Analyseverfahren . . . . .	113
8.1.2	Ringversuchsdaten . . . . .	115
8.2	Stabilisatoren . . . . .	117
8.2.1	Analyseverfahren . . . . .	118
8.2.2	Ringversuchsdaten . . . . .	119
8.3	Restlösemittel . . . . .	121
8.3.1	Analyseverfahren . . . . .	121
8.3.2	Ringversuchsdaten . . . . .	122
8.4	Beispiele zur quantitativen Spurenanalytik . . . . .	123
8.4.1	Korrektur des Pb-Gehaltes . . . . .	123
8.4.2	Mini-Ringversuch . . . . .	125
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung . . . . .</b>	<b>129</b>
<b>Index</b>	<b>139</b>	

# Vorwort

Technische und wissenschaftliche Resultate sollten Angaben zur Messunsicherheit enthalten. Das ist heute weitgehend unbestritten, obwohl nach wie vor in vielen Dokumenten derartige Angaben fehlen. Das vorliegende Buch soll daher als sanfte Aufforderung verstanden werden, Analysenergebnisse immer konsequent mit eindeutig definierter Messunsicherheit zu versehen, damit diese Ergebnisse anschließend sinnvoll bewertet und unnötige Auseinandersetzungen zwischen Parteien vermieden werden können.

Aber wie ermittelt man die Messunsicherheit? Die Autoren haben die Erfahrung gemacht, dass chemisch-analytische Laboratorien aus ökonomischen Gründen, aber oft auch wegen der Komplexität der Materie zögern, den Aufwand für längere Berechnungen zu leisten. Stattdessen bevorzugen sie eine etwas gröbere, erfahrungsbasierte Schätzung der Messunsicherheit, zumal die Akkreditierungsbehörden vieler Staaten solche Ansätze befürworten. Andererseits ist eine große Bereitschaft für die Teilnahme an Ringversuchen vorhanden. Solchen Versuchen wird hoher Nutzen zuerkannt, weil die Qualität des eigenen Verfahrens durch den direkten Vergleich mit anderen Laboratorien überprüft und verbessert werden kann und die Ringversuchsdaten zugleich eine wertvolle Basis für die Messunsicherheit darstellen.

Die Autoren organisierten denn auch über mehr als zwei Jahrzehnte hinweg Ringversuche im Kunststoffbereich, an denen mehrheitlich Laboratorien aus der Industrie unter Alltagsbedingungen teilnahmen. Dadurch haben sich große Datenmengen angesammelt, die bis heute nur teilweise publiziert sind. Das vorliegende Buch hat zum Ziel, diese Daten zusammen mit weiteren in Literatur und Normen verfügbaren Präzisionsdaten bereitzustellen, dadurch die Berechnung der Messunsicherheit im Bereich Kunststoffanalytik zu erleichtern und schließlich deren Anwendbarkeit für die Bewertung unterschiedlicher Messergebnisse aufzuzeigen.

Im einfach gehaltenen theoretischen Teil zu Beginn des Buches wird zunächst in die Messunsicherheit eingeführt. Anschließend wird beschrieben, wie aus Ringversuchsdaten die Messunsicherheit berechnet wird. Weitere Kapitel sind der Probenahme sowie der Frage gewidmet, unter welchen Voraussetzungen ein Unter-

schied zwischen zwei Messergebnissen signifikant ist. Im Hauptteil des Buches werden die bis Ende 2016 gefundenen Daten thematisch gruppiert, in Form von Tabellen und Grafiken geeignet dargestellt und im Text diskutiert. Unterschiedliche Analyseverfahren, die zur gleichen Messgröße führen, werden aus Sicht der Messunsicherheit einander gegenübergestellt. Konkrete Rechenbeispiele am Ende der Kapitel zeigen, wie die Daten im industriellen Alltag genutzt werden können.

Das Buch ermöglicht somit einen einfachen und effizienten Zugang zur Messunsicherheit in der chemisch-analytischen Kunststoffprüfung und hilft dem Laborpersonal, die Messunsicherheit im Laboralltag sachgerecht anzuwenden.

Die Autoren danken den vielen Laboratorien in ganz Europa, die an den Ringversuchen mit hoher Sachkenntnis mitgewirkt und dadurch das vorliegende Buch überhaupt ermöglicht haben. Die Forschungsanstalt Empa stellte uns einige bisher nicht publizierte Ringversuchsdaten sowie das Coverbild zur Verfügung, hierfür herzlichen Dank. Ein besonderer Dank geht an Dr. Petra Wampfler. Petra hat durch ihre kritischen Fragen und sinnvollen Hinweise viel für das Verständnis der Kapitel 2 und 4 beigetragen.

Weiter möchten wir dem Carl Hanser Verlag für die konstruktive Zusammenarbeit danken, insbesondere Frau Wittmann und Herrn Strohbach.

Die Autoren, August 2017

*Dr. Bruno Wampfler*

*Prof. Dr. Samuel Affolter*

*Dr. Axel Ritter*

*Dr. Manfred Schmid*

# Die Autoren



## Dr. Bruno Wampfler

- Ausbildung in Lüftungs- und Klimatechnik, Tätigkeit in verschiedenen Firmen (1964 bis 1976)
- Studium der Chemie an der Universität Genf und ETH Zürich (Promotion in analytischer Chemie)
- Chemiker am Amt für Umweltschutz des Kantons Schwyz, Schwyz (1985 bis 1986)
- Projektleiter in Prozess- und Produktoptimierung an der Empa St. Gallen, Leiter der Abteilung Chemie, Leiter der Abteilung Biokompatible Werkstoffe (1986 bis 2010);  
Speziell: Initiator und Auftraggeber des Eureka-Projekts UncertaintyManager (Software zur Ermittlung der Messunsicherheit)
- Pensioniert (seit 2011)



## Prof. Dr. Samuel Affolter

- Studium der Chemie an der ETH Zürich (Promotion in metallorganischer Chemie)
- Leiter der chemisch-analytischen sowie physikalisch-mechanischen Materialprüfung bei der Firma Huber + Suhner AG, Herisau (1989 bis 1994)
- Bereichsleiter Polymeranalytik an der Empa St. Gallen (1994 bis 2001)
- Dozent für Chemie und Kunststofftechnik an der Interstaatlichen Hochschule für Technik NTB, Buchs, Leiter des Kompetenzbereichs Polymerics im Institut für Mikro- und Nanotechnologie MNT (seit 2001)

**Dr. Axel Ritter**

- Studium der Chemie an der TU München (Promotion in organischer Chemie)
- Chemiker an der Empa in St. Gallen, Analytische Chemie, Polymerchemie, Laboratory of Advanced Functional Fibers and Textiles, Projektleiter für Entwicklungsprojekte (1989 bis 2012)
- Chemiker bei der EMS/EFTEC AG, Romanshorn, Qualitätssicherung und Regulatorien (2012 bis 2014)
- Chemiker bei der intracosmed ag, Urnäsch, Qualitätssicherung und Regulatorien (seit 2014)

**Dr. Manfred Schmid**

- Ausbildung zum Chemielaboranten in München (Metzeler Kautschuk AG)
- Studium der Chemie in Bayreuth (Promotion im Bereich Polymerchemie)
- Chemiker in der Polyamid-Forschung bei der Fa. EMS-Chemie AG, Domat-Ems (1991 bis 1997)
- Projektleiter im Bereich Kunststoffanalytik/Biopolymere an der Empa St. Gallen (1997 bis 2008)
- Leiter F&E-SLS bei inspire AG, irpd, St. Gallen

# Glossar

Die im Folgenden angeführten Begriffserklärungen sind nicht als Definitionen, sondern als Erläuterungen zu verstehen. Wissenschaftliche Definitionen finden sich in VIM [1] und dessen Auslegung für die Analytische Chemie [2]. Im vorliegenden Buch werden die Symbole von DIN ISO 21748 [3] verwendet.

## Ausreißer

Wert unter einer Serie von Werten, der mit den anderen Werten dieser Serie nicht verträglich ist. Ein Ausreißer ist entweder signifikant zu groß oder signifikant zu klein.

## Erweiterte Unsicherheit $U$

Mit einem Faktor  $k$  multiplizierte Standardunsicherheit  $u(y)$ . Der Erweiterungsfaktor  $k$  hat gewöhnlich den Wert zwei. Wenn die Anzahl der Freiheitsgrade der dominanten Beiträge zur Unsicherheit genügend hoch ist, entspricht die erweiterte Unsicherheit einem Vertrauensbereich von ungefähr 95 %.

## Erweiterte Vergleichbedingungen

Bedingungen, bei denen voneinander unabhängige Ergebnisse erhalten werden, die an identischen Materialien mit verschiedenen Verfahren in verschiedenen Labors von verschiedenen Personen mit verschiedener Geräteausstattung gewonnen werden.

## Erweiterungsfaktor $k$

Zahl, mit der die Standardunsicherheit  $u(y)$  multipliziert wird, um die erweiterte Unsicherheit  $U$  zu erhalten.  $k$  beträgt üblicherweise zwei.

## Kombinierte Standardunsicherheit $u(y)$

Standardunsicherheit eines Messergebnisses. Sie wird aus den einzelnen Unsicherheitsbeiträgen  $u_i(y)$  durch die Gesetze der Unsicherheitsfortpflanzung berechnet. ISO/IEC Guide 98-3 [4] verwendet für die kombinierte Standardunsicherheit das Symbol  $u_c(y)$ . In diesem Buch wird das Symbol  $u(y)$  nach DIN ISO 21748 [3] verwendet.

# 1

# Einführung in die Messunsicherheit

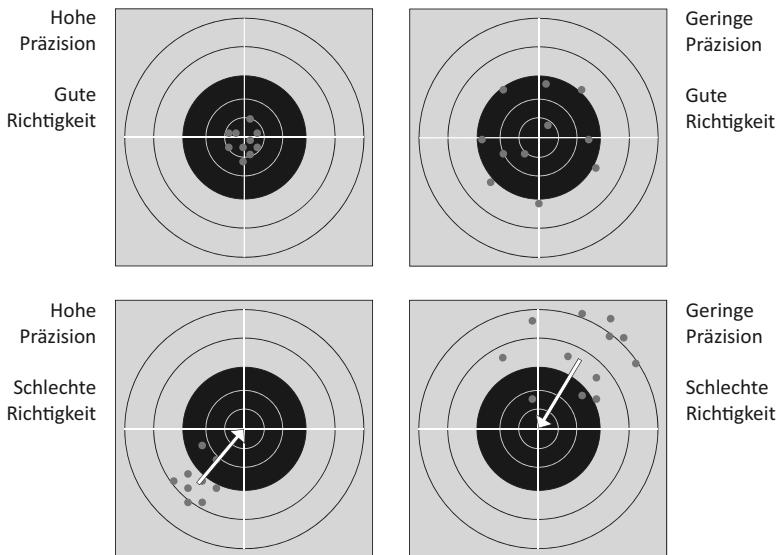
Es kommt häufig vor, dass Analysen an identischen Objekten zu deutlich unterschiedlichen Resultaten führen, sobald zwei oder mehr Labors involviert sind. Dies kann zu Differenzen zwischen Geschäftspartnern führen. Die Kenntnis der Messunsicherheit hilft in solchen Fällen, die Unterschiede der Ergebnisse zu bewerten und bei Bedarf die entsprechenden Maßnahmen einzuleiten. Durch Angabe der Messunsicherheit bei Prüfergebnissen wird dem Kunden zudem vermittelt, innerhalb welcher Schranken er dem Resultat vertrauen darf.

Die Messunsicherheit gehört zum Konzept des modernen Messens. Der Begriff kann inhaltlich nur im Zusammenhang mit anderen Begriffen wie Wert der Messgröße, Rückführbarkeit oder anerkannter Standard verstanden werden. Deshalb soll als Erstes die Frage gestellt werden: „Was heißt eigentlich Messen?“

## ■ 1.1 Messen – Was ist das?

Messen heißt Vergleichen! So wird die Länge eines Tisches durch den Vergleich der Tischkante mit einem Bandmaß gemessen. Ein anderes Beispiel ist der Alkoholgehalt im Blut. Dieser wird bestimmt, indem die Peakflächen von Probe und Referenz, die der Detektor des Gaschromatographen registriert, miteinander verglichen werden. Das funktioniert aber nur, wenn das Bandmaß und die Alkohol-Referenzsubstanz richtig kalibriert sind. Dazu müssen ihre Werte durch eine ununterbrochene Kette von Vergleichsmessungen mit bekannter Unsicherheit auf einen anerkannten Standard bezogen sein. Man spricht dann von Rückführbarkeit des Messwertes und sagt, die gemessene Länge des Tisches und der Alkoholgehalt seien auf anerkannte Standards rückführbar.

Vor einigen Jahrzehnten bestand das Ziel des Messens im Aufspüren des wahren Wertes. Wäre dies gelungen, hätten verschiedene Labors am gleichen Messobjekt jeweils die gleichen Ergebnisse erhalten. Trotz großem Aufwand musste man aber immer wieder eingestehen, dass sich der wahre Wert der Messung entzog, also



**Bild 1.1** Erklärung der Begriffe Präzision und Richtigkeit am Beispiel einer Zielscheibe

Anmerkungen: Eine hohe Präzision entspricht einer geringen zufälligen Abweichung und umgekehrt. Die Pfeile markieren den Betrag der systematischen Abweichung, um den die Richtigkeit korrigiert werden kann.

Bild 1.2 zeigt neben der Präzision und Richtigkeit zwei weitere wichtige Begriffe des Messwesens [2], nämlich die Genauigkeit und die Messunsicherheit. Die Genauigkeit des Mittelwertes (engl.: accuracy of the mean) beschreibt die Entfernung des Mittelwertes der Messung zum Wert der Messgröße. Da der Wert der Messgröße unbekannt ist, lässt sich die Genauigkeit nicht quantifizieren. Die Messunsicherheit ist ein Mass für die Güte einer Messung und wird benötigt, um die Kompatibilität des Resultats mit Richtwerten oder anderen Resultaten zu prüfen.

In Bild 1.2 werden die vier Begriffe anhand einer Messung mit anschließender Korrektur des Resultats erklärt. Der Weg von der Messung zum Endresultat kann in folgenden Schritten beschrieben werden:

1. Die Messung wird durchgeführt. Das Ergebnis setzt sich aus dem Mittelwert der einzelnen Messwerte und der ermittelten Messunsicherheit zusammen (Bild 1.2, rechts).
2. Werden systematische Effekte erkannt, zum Beispiel durch Messungen an einem zertifizierten Referenzmaterial oder durch die Teilnahme an einem Ringversuch, wird der Grund für die Abweichung gesucht und beseitigt. Wenn das nicht möglich ist, wird das Resultat um den abweichenden Wert korrigiert [1]. In Bild 1.2 ist eine Korrektur des Mittelwertes zu einem tieferen Wert dargestellt. Durch die Korrektur wird eine hohe Richtigkeit (engl.: trueness) des Ergebnisses erhalten.

In Laboratorien wird oft auch unter Bedingungen gearbeitet, die zwischen den Wiederhol- und Vergleichbedingungen liegen. Diese werden dementsprechend Zwischenbedingungen genannt. Ein typisches Beispiel ist die Regelkarte (Shewhart Chart), die der Qualitätssicherung von wiederkehrenden Analysen dient [6]. Die Regelkarte gibt eine Übersicht von analytischen Werten, die über eine längere Zeit und gewöhnlich auch von verschiedenen Personen erhoben werden.

### 1.3.2 Berechnung der Kennzahlen

Das detaillierte Vorgehen zur Ermittlung von Ringversuchskennzahlen ist in ISO 5725-2 [7] beschrieben. Die Ringversuchskennzahlen ergeben sich aus den Gleichungen (1.2) bis (1.5). Zunächst berechnet jedes Labor aus den  $n$  Einzelwerten den arithmetischen Mittelwert und die Standardabweichung unter Wiederholbedingungen.

Arithmetischer Labormittelwert:

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (1.2)$$

$\bar{y}$  arithmetischer Labormittelwert

$n$  Anzahl wiederholte Messungen

$y_i$  i-ter Einzelwert

Standardabweichung unter Wiederholbedingungen:

$$s_w = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (1.3)$$

$s_w$  Standardabweichung unter Wiederholbedingungen

Der Ringversuchsmittelwert wird arithmetisch gebildet und entspricht dem Mittelwert der Labormittelwerte.

$$\bar{\bar{y}} = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^p \bar{y}_j \quad (1.4)$$

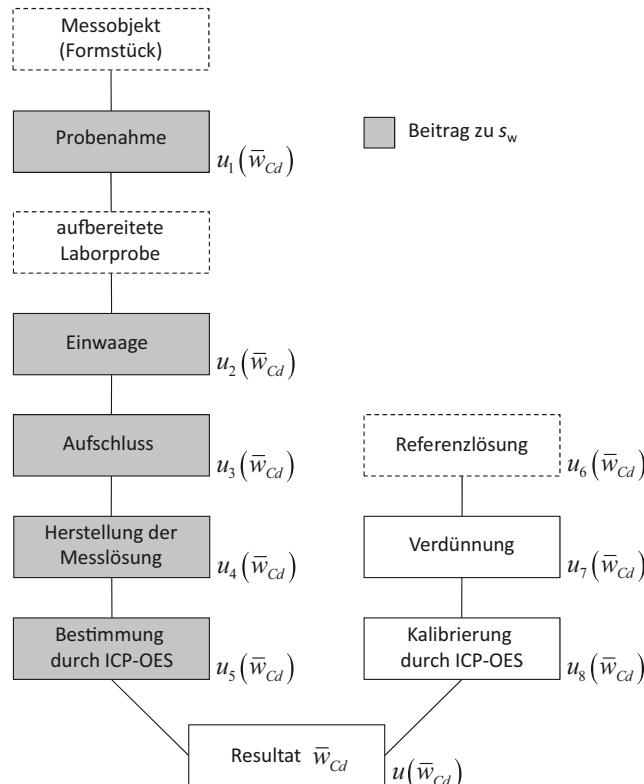
$\bar{\bar{y}}$  Ringversuchsmittelwert

$p$  Anzahl Labors

$\bar{y}_j$  j-ter Labormittelwert

- Quantifizierung der einzelnen Beiträge und
- deren Konvertierung in Standardabweichungen.

Durch Kombination dieser Standardabweichungen lassen sich Standardunsicherheiten berechnen, deren Quellen einzelnen Verfahrensschritten zugeordnet werden können, vergleiche  $u_1(\bar{w}_{Cd})$  bis  $u_8(\bar{w}_{Cd})$  in Bild 2.1.



**Bild 2.1** Beispiel: Verfahren zur Bestimmung von Cadmium in einem Formstück aus PVC. Kalibrierung: einmalige Einpunkt-Kalibrierung. Die dunkel hinterlegten Verfahrensschritte liefern einen Beitrag zur Labor intern unter Wiederholbedingungen ermittelten Standardabweichung  $s_w$ . (weitere Erläuterungen siehe Abschnitt 2.2)

$\bar{w}_{Cd}$  Gehalt an Cadmium

$u(\bar{w}_{Cd})$  kombinierte Standardunsicherheit von  $\bar{w}_{Cd}$

$u_i(\bar{w}_{Cd})$  i-ter Beitrag zur kombinierten Standardunsicherheit  $u(\bar{w}_{Cd})$

$s_w$  Standardabweichung unter Wiederholbedingungen

Aus den einzelnen Standardunsicherheiten  $u_i(\bar{w}_{Cd})$  wird die kombinierte Standardunsicherheit  $u(\bar{w}_{Cd})$  nach Gleichung (2.1) berechnet. Das detaillierte Vorgehen in der Analytischen Chemie ist in einer Eurachem/CITAC-Richtlinie beschrieben und mit Beispielen hinterlegt [3].

$$u(y) = \sqrt{\frac{s_w^2}{n_r} + \sum u_{B,i}^2(y)} \quad (2.3)$$

- $y$  Messergebnis  
 $u(y)$  kombinierte Standardunsicherheit von  $y$   
 $s_w$  Standardabweichung unter Wiederholbedingungen (Beiträge des Typs A)  
 $n_r$  Anzahl Messungen zur Bestimmung von  $y$   
 $u_{B,i}(y)$  i-ter Beitrag mit Unsicherheiten des Typs B

Ob ein Beitrag unter Typ A oder Typ B fällt, hängt von den Bedingungen ab [5]. Wird die Evaluation der Messunsicherheit in ein und demselben Labor durchgeführt, liegen weitgehend Wiederholbedingungen vor und es fallen zahlreiche Unsicherheiten des Typs B an. Diese müssen separat evaluiert, quantifiziert und in Standardunsicherheiten konvertiert werden. Sind an den Messungen aber viele verschiedene Labors beteiligt, liegen Vergleichbedingungen vor. Dann fließen mit wenigen Ausnahmen alle Unsicherheitsbeiträge als Typ A in die Vergleichstandardabweichung  $s_R$  ein (siehe Abschnitt 2.3), womit die aufwändige Bestimmung vieler einzelner Unsicherheitsbeiträge des Typs B, die in den verschiedenen Beiträgen  $u_{B,i}(y)$  enthalten sind, entfällt. Das trifft auch auf das oben genannte Beispiel, die Unsicherheit des Gehalts der Referenzlösung zu, denn in verschiedenen Labors kommen verschiedene Referenzlösungen zum Einsatz. Die Gehaltsunsicherheit muss so nicht mehr über den angegebenen Toleranzbereich berechnet werden, sondern wird durch die Verwendung verschiedener Referenzlösungen in den verschiedenen Labors experimentell durch Mehrfachmessung erfasst.

Das Verfahren zur Bestimmung des Cadmium-Gehalts im PVC-Formstück (Bild 2.1) wurde in einem Ringversuch an PVC-Granulat getestet, Tabelle 8.1. In Bild 2.2 ist dargestellt, welche Unsicherheitsbeiträge  $u_i(\bar{w}_{Cd})$  als Typ A-Beiträge vollständig in die Vergleichstandardabweichung  $s_R$  des Ringversuchs einflossen (strichpunktierter Rahmen). Es handelte sich um  $u_2(\bar{w}_{Cd})$  bis  $u_8(\bar{w}_{Cd})$ .  $u_1(\bar{w}_{Cd})$  wurde als einziger Wert nicht erfasst, weil die Ringversuchsteilnehmer für ihre Analysen aufbereitete, gut homogenisierte Laborproben erhielten.

Das zeigt, dass die Berechnung der kombinierten Standardunsicherheit  $u(y)$  mithilfe von Ringversuchsdaten wesentlich einfacher ist als die analytisch-rechnerische Variante. Zudem werden Ringversuchsdaten ausschließlich experimentell ermittelt und dürften deshalb zu realistischeren Unsicherheitsangaben führen.



Die Berechnung der Messunsicherheit sollte wann immer möglich von Ringversuchsdaten ausgehen.

gekräftig abbildet. Spielt in der Probenahme und Probenaufbereitung nur die Heterogenität eine wesentliche Rolle, reduziert sich die mit  $s_w$  modifizierte Gleichung (2.10) auf Gleichung (2.8).

**Tabelle 3.1** Unsicherheitsquellen der Probenahme und Probenaufarbeitung

Unsicherheitsquelle	Erfassung durch Ringversuche	Möglicher Einfluss in der Kunststoffanalytik
<b>Probenahme</b>		
Heterogenität (Inhomogenität)	Nein	Hoch
Strategie der Probenahme (zeitlich, geometrisch)	Nein	Mittel
Bewegung im Messobjekt (z. B. Dichte-Selektion im Schüttgut)	Nein	Gering
Temperatur- und Druckeffekte	Nein	Gering
Effekte des Probenahme-Prozesses auf die Zusammensetzung (z. B. unterschiedliche Adsorption im Probenahme-System)	Nein	Gering
Transport und Aufbewahrung der Proben	Nein	Mittel: chemische Veränderungen bei längerer Aufbewahrung
<b>Physikalische Probenaufbereitung</b>		
Effekte durch Homogenisierung und/oder Zubereitung der Folge- und Laborprobe	Nein	Hoch: chemische Reaktionen bei Homogenisierung durch Extrusion oder Kneten
Mahlen	Eventuell	Mittel: bei Erwärmung der Probe
Trocknen	Ja	Hoch: hygrokopische Kunststoffe
<b>Chemische Probenaufarbeitung</b>		
Chemische Probenaufarbeitung (meistens mehrere Stufen)	Ja	Hoch

In Abschnitt 8.4.1 ist ein Beispiel zur Unsicherheit der Probenahme (Heterogenität des untersuchten Materials) angeführt. Weitere Beispiele sind in der Eurachem/CITAC-Richtlinie Measurement Uncertainty Arising from Sampling [1] enthalten.

### Literatur zu Kapitel 3

- [1] Ramsey, M. H. und Ellison, S. L. R., [Hrsg.]. Eurachem/CITAC Guide: Measurement Uncertainty Arising from Sampling: A Guide to Methods and Approaches. 2007. [www.eurachem.org](http://www.eurachem.org).
- [2] DIN ISO 21748, Leitfaden zur Verwendung der Schätzwerte der Wiederholpräzision, der Vergleichspräzision und der Richtigkeit beim Schätzen der Messunsicherheit. 2014.

# Index

## Symbole

2-Butanon

- Ringversuchswerte 122

## A

AAS 114

Abweichung

- systematische 16f.

- zufällige 16f.

Achsenabschnitt

- Standardunsicherheit 90

Altlastenanalyse 23

Aluminium 113

- Ringversuchswerte 116

Analyse

- dynamisch-mechanische (siehe DMA) 64

- thermogravimetrische (siehe TGA) 61

Analyseverfahren

- Änderung 21

Antioxidans

- GC 119

- HPLC 119

- Messprinzip 118

- Ringversuchswerte 120

- systematische Effekte 120

Argentometrie 96

Arsen 113

- Ringversuchswerte 116

Atomspektrometrie

- Beispiel 14, 18, 22

Aufschlussbombe

- Halogene 96

- Schwefel 98

Ausreißer 11

## B

Beispiel

- Cadmium 13f., 18, 22
- Heterogenität 86
- Konformitätsprüfung 70, 86
- Korrektur Pb-Gehalt 123
- kritische Differenz 72, 108
- kritischer Quotient 73, 127
- Mini-Ringversuch 125
- Referenzmaterial 124
- Ringversuch 125
- Standardunsicherheit 71, 88, 110, 126
- Übersicht XIII
- Unsicherheit Grenzviskosität 91f.
- unterschiedliche Analyseverfahren 108
- Vergleich mit Referenzwert 123
- Vergleich zweier Proben 70

Benzol

- Ringversuchswerte 122

Blei

- Messprinzip 113
- Ringversuchswerte 116f.

Bodenanalyse 23

Brom

- Messprinzip 96
- Ringversuchswerte 97, 117

Butylacetat

- Ringversuchswerte 122

## C

Cadmium 16

- Beispiel 13f., 18, 22

- Messprinzip 113

- Ringversuchswerte 116f.

Chlor

- Messprinzip 96

- Ringversuche 96
- Ringversuchswerte 97
- Chrom
  - Messprinzip 113
  - Ringversuchswerte 116f.

**D**

- Dampfraumtechnik
  - Restlösemittel 121
- DDK
  - Messprinzip 47
  - Vinylacetat 103
- Differenz
  - kritische 32f., 40f.
  - kritische, Beispiel 108
- Differenzkalorimetrie
  - dynamische (siehe DDK) 47
- Differenzmessung 35
- DMA
  - Messprinzip 64
  - Ringversuche 67
  - Ringversuchswerte 68
- DSC (siehe DDK) 47
- dynamische Differenzkalorimetrie (siehe DDK) 47

**E**

- Einfluss
  - systematischer 16
  - zufälliger 16
- Elementaranalyse 99
- Elugramm 79
- E-Modul 64
- empirische Methode 23
- erweiterte Unsicherheit 15
  - Angabe 44
- erweiterte Vergleichbedingungen 8
- Erweiterungsfaktor 15, 36
- Ethanol
  - Ringversuchswerte 122
- Ethylacetat
  - Ringversuchswerte 122
- Extraktion
  - Karl-Fischer-Verfahren 104
  - Weichmacher 101

**G**

- GC
  - Antioxidans 119
  - Gehaltsmessung 35
  - Gelpermeationschromatographie (siehe GPC) 77
- Genauigkeit 4
- Gewichtsmittel 78, 81
  - Ringversuchswerte 80, 82
- Glasübergang 50
  - Wärmestromkurve 51
- Glasübergangstemperatur 51
- Einfluss der Heizrate 53
- Ringversuche 51
- Ringversuchswerte DDK 49
- Ringversuchswerte DMA 70
- Vergleichstandardabweichung 52
- Glührückstand
  - Messprinzip 106
  - Ringversuche 64, 106
  - Ringversuchswerte 62, 107
  - Vergleich TGA – Nasschemie 108
- GPC
  - Hochtemperatur 82
  - Messprinzip 77
  - Ringversuchswerte 79f.
  - wässrige Phase 82
- GPC-LS
  - Ringversuchswerte 81
- Grenzviskosität 85, 89, 91
- Unsicherheit, Beispiel 92
- Grenzwert 32
- GUM-Ansatz 13f.

**H**

- Halogene
  - Messprinzip 96
  - Ringversuche 96
  - Ringversuchswerte 97
- Headspace-GC
  - Restlösemittel 122
- Heterogenität 20f., 23, 27f.
  - Beispiel 86
- Homogenisierung 29
  - im Extruder 62
- Horwitz-Funktion 25
- HPIC
  - Halogenide 96

HPLC  
- Antioxidans 119

## I

ICP-MS 115  
ICP-OES 114  
Induktionstemperatur  
- oxidative (siehe OIT\*) 56  
Induktionszeit  
- oxidative (siehe OIT) 56  
Infrarotspektrometrie  
- Vinylacetat 103  
Inhomogenität (siehe Heterogenität) 29  
Ionenchromatographie  
- Halogenide 96

## K

Kalibrierung 14, 19  
Karl-Fischer-Verfahren 104  
Kjeldahl-Aufschluss  
- Stickstoff 99  
kombinierte Standardunsicherheit 14, 16  
komplexer Modul 65  
Konformität 31  
- Beurteilung 43  
Konformitätsprüfung  
- Beispiel 70, 86  
Korrektur  
- systematische Abweichung 4, 21  
Korrekturfaktor  
- Unsicherheit 124  
Korrektur Pb-Gehalt  
- Beispiel 123  
Kristallinität 55  
kritische Differenz 32f., 40f.  
- Beispiel 72f.  
kritischer Quotient 38f.  
- Beispiel 73, 109, 127  
- Übersicht der Werte 131f.

## L

Labormittelwert 9  
Laborprobe 28  
- aufbereitete 27f.  
Leistungs-Differenzkalorimetrie 48

## M

MAD  
- und Standardabweichung 45  
Median  
- Vergleich mit einem Mittelwert 43  
- Vergleich von zwei Medianen 43  
Messergebnis  
- Vergleich mit einem Grenzwert 32  
- Vergleich mit einem Referenzwert 41  
- Vergleich von zwei Ergebnissen 32f.  
Messgröße 4  
Messlösung 28  
Messobjekt 27f.  
Messprobe 28  
Messprozess 28  
Messunsicherheit  
- analytisch-rechnerisch 13ff., 24  
- Angabe 44  
- Beitrag Typ A 16f.  
- Beitrag Typ B 16f., 24  
- durch Schätzen 24  
- empirischer Ansatz 23  
- Ermittlung mit Ringversuchsdaten 18f.  
- GUM-Ansatz 13  
- Heterogenität 27f.  
- Korrekturfaktor 124  
- Probenahme 27f.  
- Probenaufbereitung 27f.  
- relevanter Beitrag 15, 22  
- Ringversuchsdaten 24  
- Vergleichsanalysen 24  
Metalle  
- Messprinzip 113  
- Ringversuche 115  
- Ringversuchswerte 116f.  
MFR  
- Messprinzip 83  
- Ringversuche 83  
- Ringversuchswerte 84  
Mittelwert  
- Vergleich mit einem Median 43  
- Vergleich von zwei Mittelwerten 43  
Modul  
- komplexer 66  
Molmassenverteilung 78

## N

Normalverteilung  
- visuelle Prüfung 87

**O**

- OIT
  - Beispiel 73
  - dynamische 59
  - in Funktion der OIT\* 60
  - Messprinzip 56
  - Ringversuche 58
  - Ringversuchswerte 59, 67, 69
  - Tangentenmethode 57
  - Wärmestromkurve 57
- OIT\*
  - in Funktion der OIT 60
  - Messprinzip 57
  - Ringversuche 59
  - Ringversuchswerte 59
  - Tangentenmethode 58
  - Wärmestromkurve 58

**P**

- PDI
  - Ringversuchswerte 83
- physikalische Probenaufbereitung 20
- Polydispersitätsindex
  - Ringversuchswerte 83
- Polymerabbau
  - Ringversuchswerte 62
- Präzision 2ff.
- Probe
  - Aufbewahrung 29
  - primäre 28
- Probenahme 20, 23, 27f.
  - Strategie 28
- Probenahmeplan 23
- Probenaufbereitung
  - chemische 29
  - physikalische 20, 27f.
- Prospektion 23

**Q**

- Quecksilber
  - Messprinzip 113
  - Ringversuchswerte 116f.
- Quotient
  - kritischer 38f.

**R**

- Reaktionsenthalpie
  - Beispiel 70
  - Ringversuche 55
  - Ringversuchswerte 50
- Reaktionspeaktemperatur
  - Ringversuche 56
  - Ringversuchswerte 49
- Referenzmaterial 21, 23, 41
  - Beispiel 124
- Referenzmethode 21
- Referenzwert 21
- relative Standardunsicherheit 20
- relative Wiederholstandardabweichung 20
- Restabweichung 4
- Restlösemittel
  - Messprinzip 121
  - Ringversuchswerte 122
- RFA 115
- Richtigkeit 3f.
- RI-Detektor 78
- Ringversuchsmittelwert 9
- Ringversuchsplot 7
- Ringversuchswerte
  - 2-Butanon 122
  - Aluminium 116
  - Antioxidantien 120
  - Arsen 116
  - Benzol 122
  - Blei 116f.
  - Brom 97, 117
  - Butylacetat 122
  - Cadmium 116f.
  - Chlor 97
  - Chrom 116f.
  - DMA 68
  - Ethanol 122
  - Ethylacetat 122
  - Glasübergangstemperatur 49, 52f., 70
  - Glührückstand 62, 107
  - GPC 79f.
  - GPC Gewichtsmittel 80
  - GPC Hochtemperatur 82
  - GPC-LS Gewichtsmittel 81
  - GPC wässrige Phase 82
  - GPC Zahlenmittel 81
  - Halogene 97
  - Metalle 116f.
  - MFR 84
  - OIT 59

- OIT\* 59
- PDI 83
- Polymerabbau 62
- Quecksilber 116f.
- Reaktionsenthalpie 50
- Reaktionspeaktemperatur 49
- Restlösemittel 122
- Ruß 62
- Schmelzenthalpie 50
- Schmelzpeaktemperatur 49
- Schwefel 98
- Schwermetalle 116
- Speichermodul 68
- spezifische Wärmekapazität 54
- Spurenmetalle 117
- Stickstoff 100
- TGA 62
- Toluol 122
- Verlustmodul 68
- Vinylacetat 104
- Viskositätszahl 86
- Wasser 106
- Weichmacher 62, 101
- Xylol 122
- Zink 116
- robuste Auswertung 11
- Rückführbarkeit 1
- Ruß
  - Ringversuche 63
  - Ringversuchswerte 62

## S

- Schmelze-Massefließrate (siehe MFR) 86
- Schmelzenthalpie
  - Ringversuche 55
  - Ringversuchswerte 50
- Schmelzpeak 48
- Schmelzpeaktemperatur
  - Ringversuche 55
  - Ringversuchswerte 49
- Schöniger-Aufschluss
  - Halogene 96
  - Schwefel 98
- Schwefel
  - Bestimmung 98
  - Ringversuche 97
  - Ringversuchswerte 98
- Schwermetalle
  - Messprinzip 113

- Ringversuche 115
- Ringversuchswerte 116f.
- SEC (siehe GPC) 77
- signifikanter Unterschied 36
- Soxhlet-Extraktion (siehe Extraktion) 101
- Speichermodul 65f.
  - Ringversuchswerte 68
  - spezifische Wärmekapazität 51
  - Ringversuche 54
  - Ringversuchswerte 54
- Standardabweichung
  - Vergleichbedingungen 17
  - zwischen den Labors 8, 10, 19, 21, 23, 37f.
- Standardunsicherheit 19, 21f., 28, 36, 38
  - Achsenabschnitt 90
  - Angabe 44
  - Beispiel 71, 88, 110, 126
  - kombinierte 14, 16
  - Korrekturfaktor 124
  - relative 20, 38, 40
  - Wiederholbedingungen 19f.
- statische OIT (siehe OIT) 56
- Stickstoff
  - Messprinzip 99
  - Ringversuche 99
  - Ringversuchswerte 100
- Sulfatasche 106
- systematische Abweichung 3, 16f.
  - Korrektur 21
- systematische Effekte
  - Antioxidantien 120
- systematischer Effekt 3f.
- systematischer Einfluss 16

## T

- TGA
  - Abbaukurve 61
  - Messprinzip 61
  - Ringversuchswerte 62
  - Vinylacetat 103
- Thermogravimetrie (siehe TGA) 61
- Titrimetrie
  - Halogenide 96
- Toleranzbereich 16
- Toluol
  - Ringversuchswerte 122
- Trocknung
  - Probe 27

**U**

- Unsicherheit
  - erweiterte 15, 36, 41
  - erweiterte, Angabe 44
- UV-Detektor 78

**V**

- Verbrennung
  - katalytische 96, 98f.
- Vergleich
  - Messergebnis mit Grenzwert 32
  - mit Referenzwert, Beispiel 123
  - Mittelwert mit Median 43
  - Mittelwert mit Referenzwert 33, 41, 43
  - unter Wiederholbedingungen 33, 40
  - zwei Mediane 43
  - zwei Messergebnisse 32f.
  - zwei Mittelwerte 33, 40, 43
  - zwei Proben, Beispiel 70
  - zwei Verfahren 43
- Vergleichbedingungen 7, 17, 35
  - erweiterte 8
- Vergleichsgrenze 10
- Vergleichstandardabweichung 7f., 10, 17, 19, 23, 37
  - Übersicht der Werte 131f., 135f.
- Verhältnis R/r
  - Übersicht der Werte 137
- Verlustfaktor  $\tan \delta$  66
- Verlustmodul 65f.
  - Ringversuchswerte 68
- Vertrauensbereich 15
- Vinylacetat
  - Ringversuche 103
  - Ringversuchswerte 104
- Viskositätszahl
  - Messprinzip 85
  - Ringversuchswerte 86

**W**

- wahrer Wert 1
- Wärmekapazität
  - spezifische 53
- Wärmestrom-Differenzkalorimetrie 47
- Wasser
  - Messprinzip 104
  - Ringversuche 105
  - Ringversuchswerte 106
- Weichmacher
  - Bestimmung 100
  - Ringversuche 63, 101
  - Ringversuchswerte 62, 101
  - Vergleich TGA – Nasschemie 102
- Wickbold-Aufschluss
  - Halogene 96
- Wiederholbedingungen 7, 9, 14, 17, 35
- Wiederholgrenze 10
- Wiederholstandardabweichung 10, 19ff., 28, 37
  - relative 20
  - Übersicht der Werte 135f.

**X**

- Xylool
  - Ringversuchswerte 122

**Z**

- Zahlenmittel 78
  - Ringversuchswerte 81f.
- Zink
  - Messprinzip 113
  - Ringversuchswerte 116
  - zufällige Abweichung 2f., 16f.
  - zufälliger Einfluss 16
- Zwischenbedingungen 9