



Metrologische Rückführbarkeit analytischer Ergebnisse

Damit Ergebnisse verglichen werden können, brauchen wir metrologische Rückführbarkeit.

In diesem Infoblatt erklären wir das Konzept der metrologischen Rückführbarkeit und beschreiben, wie ein Laboratorium die Rückführbarkeit seiner Ergebnisse nachweisen kann.



Rückführbarkeit im 19. Jhdt

Einmal kaufte eine Sennerin ein Kilo Mehl im örtlichen Geschäft. Am nächsten Tag kehrte sie zurück, um dem Ladenbesitzer ein Kilo Butter zu verkaufen. Er beklagte sich dann, dass 50 Gramm des Kilos fehlten.

- Oh, das ist merkwürdig, sagte die Sennerin, um die Butter zu wiegen und das richtige Gewicht zu bekommen, habe ich das Kilo Mehl verwendet, das Sie mir gestern verkauft haben!

Rückführbarkeit heute

Rückverfolgbarkeit ist die Fähigkeit, zum Beispiel die Vorfahren einer Person oder die Herkunft eines Produkts rückzuverfolgen.

Das englische „traceability“ (von lat. *trahere* = ziehen) kann Rückverfolgbarkeit und Rückführbarkeit bedeuten. Rückverfolgbarkeit kann sich auf die Dokumentation beziehen (z.B. ein Probenahmeverfahren), ein Labor, den Analytiker oder ein Verfahren. Aber wie in der ISO/IEC 17025 behandelt dieses Infoblatt die Rückführbarkeit von Messergebnissen. D.h. Messergebnisse müssen rückführbar sein auf die **verwendete** metrologische¹ Referenz. Um diesbezüglich spezifisch zu sein, gebrauchen wir den Begriff **metrologische Rückführbarkeit**. Die derzeitige VIM²-Definition für die metrologische **Rückführbarkeit** ist:

*Eigenschaft eines Messergebnisses, wobei das Ergebnis durch eine dokumentierte, ununterbrochene **Kette von Kalibrierungen**, von denen jede zur Messunsicherheit beiträgt, auf eine **Referenz** bezogen werden kann*

¹Metrologie ist die Wissenschaft des Messens

²International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM 3rd edition) JCGM 200:2012, www.bipm.org

Die Referenzen

Idealerweise sollten die Referenzen die Werte von nationalen und internationalen Standards sein, ausgedrückt in SI-Einheiten. Die Rückführbarkeit wird durch Ketten von Kalibrierungen, die Rückführbarkeitskette, realisiert. Für Temperatur und viele andere physikalische Größen wie Masse und Zeit ist die Rückführbarkeit leicht zu ermitteln.

Darüber hinaus sind in der Chemie die Arbeitsstandards Substanzen mit definierter Reinheit, Lösungen von Reinstoffen und Matrixreferenzmaterialien.



Ein „Analytiker“, der die Rückführbarkeit seiner Werte für Volumen, Zeit, Masse, Konzentration der Kalibrierlösung und Temperatur nicht kennt

Temperaturbeispiel - Rückführbarkeit auf SI

Die Temperatur einer Probe kann rückgeführt werden durch eine Kette von Kalibrierungen auf die Referenz, ein SI-rückführbarer Temperaturwert bei 0 °C.



Beispiel – Quecksilber in Thunfisch

Ein Messergebnis (Massenanteil) für Quecksilber in einer Thunfischprobe beträgt $4,03 \pm 0,11$ mg/kg. Das Ergebnis wird als Gesamt-Hg, bezogen auf Trockenmasse (105 °C, 12 h, bestimmt an einer separaten Probenportion), und die Messunsicherheit wird mit einem Vertrauensniveau von 95% (Erweiterungsfaktor $k = 2$) angegeben. In diesem Fall wurde Quecksilber mit einem Quecksilberanalysator (Kaldampf-Atom-spektroskopie) nach Mikrowellenaufschluss bestimmt

Die Proben wurden auf einer Waage mit einem Kalibrierzertifikat gewogen, das sich auf das Gewicht der SI-Masseneinheit (kg) bezieht.

Der Säureaufschluss wird in einem Messkolben verdünnt, für den der Hersteller die Rückführbarkeit des Kolbenvolumens auf einen nationalen Standard dokumentiert.

Die Kalibrierkurve wurde mit einem ZRM (zertifiziertes Referenzmaterial) erstellt - einem Quecksilberstandard mit einem Zertifikat über einen Größenwert von $0,998 \pm 0,005$ mg/L ($k = 2$) und rückführbar auf reines Quecksilber.

Das Verfahren wurde mit einem geeigneten Matrix-ZRM mit einem Gesamtquecksilbermassenanteil von $1,97 \pm 0,04$ mg/kg ($k = 2$) validiert. Der Zweck der Validierung ist die Überprüfung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens.



Ein „Analytiker“, der die Rückführbarkeit seiner Werte für Volumen, Zeit, Masse, Konzentration der Kalibrierlösung und Temperatur **kennt**.

Illustrationen von Douglas Hasbun

Wie kann ein Labor die metrologische Rückführbarkeit nachweisen?

Die vom Labor geforderten Belege zum Nachweis der Rückführbarkeit für das Quecksilberergebnis sind nachstehend aufgeführt:

1. Konzentration der Hg-Lösung - ein Zertifikat für die ZRM-Lösung;
2. Masse der Probe - Kalibrierzertifikat für die Waage;
3. Volumen des Messkolbens - Kalibrierzertifikat des Herstellers;
4. Trocknungstemperatur - Kalibrierung der Ofentemperatur;
5. Aufschlussbedingungen - Kalibrierung von z.B. Temperatur;
6. Trocknungszeit - normale Uhr oder Stoppuhr

Punkt 1 würde besondere Aufmerksamkeit erfordern, um die Qualität und Rückverfolgbarkeit des Kalibrierstandards sicherzustellen.

Die Rückführbarkeit für die Punkte 2, 3 und 6 ist mit handelsüblichen Geräten mit ausreichender Unsicherheit leicht zu erreichen.

Die Punkte 4 und 5 erfordern zusätzliche Aufmerksamkeit durch das Labor.

Die Verwendung des Matrix-ZRM bei der Verfahrenvalidierung ist von entscheidender Bedeutung, jedoch nicht Teil der Rückverfolgbarkeitskette, da es nicht für die Kalibrierung verwendet wird. Wenn dieses CRM für die Korrektur der Wiederfindung verwendet würde, wäre es Teil der Rückverfolgbarkeitskette.

Messqualität

- Die **Verfahrensvalidierung** zeigt, dass das in einem bestimmten Labor zu einem bestimmten Zeitpunkt verwendete Verfahren (Satz von Bedingungen) geeignet war und alle signifikanten Einflüsse identifiziert wurden.
- Die Kalibrierung kritischer Geräte vervollständigt die metrologischen **Rückführbarkeitsketten**.
- Die **Messunsicherheit** wird aus der Methodvalidierung und der Rückverfolgbarkeit geschätzt.
- Die **Qualitätskontrolle** (intern und extern) stellt sicher, dass die Messergebnisse (einschließlich der Unsicherheit) die gleiche Qualität aufweisen wie zum Zeitpunkt der Validierung.

Fazit

Die Rückführbarkeit eines Messergebnisses bezieht sich auf die im VIM definierte metrologische Rückführbarkeit. Sie setzt das Ergebnis in Beziehung zu SI-Einheiten oder anderem vereinbartem Standards / Referenzen. Die Rückführbarkeit ist für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von wesentlicher Bedeutung und eine Anforderung der ISO / IEC 17025. Die Rückführbarkeit ist mit guter Praxis im Labor leicht zu erreichen.

Weitere Literatur

1. Eurachem/CITAC guide on Traceability www.eurachem.com
2. Meeting the Traceability Requirements of ISO17025, 3rd Ed, V. Barwick, S. Wood (Eds), 2005, LGC www.lgcgroup.com/nml