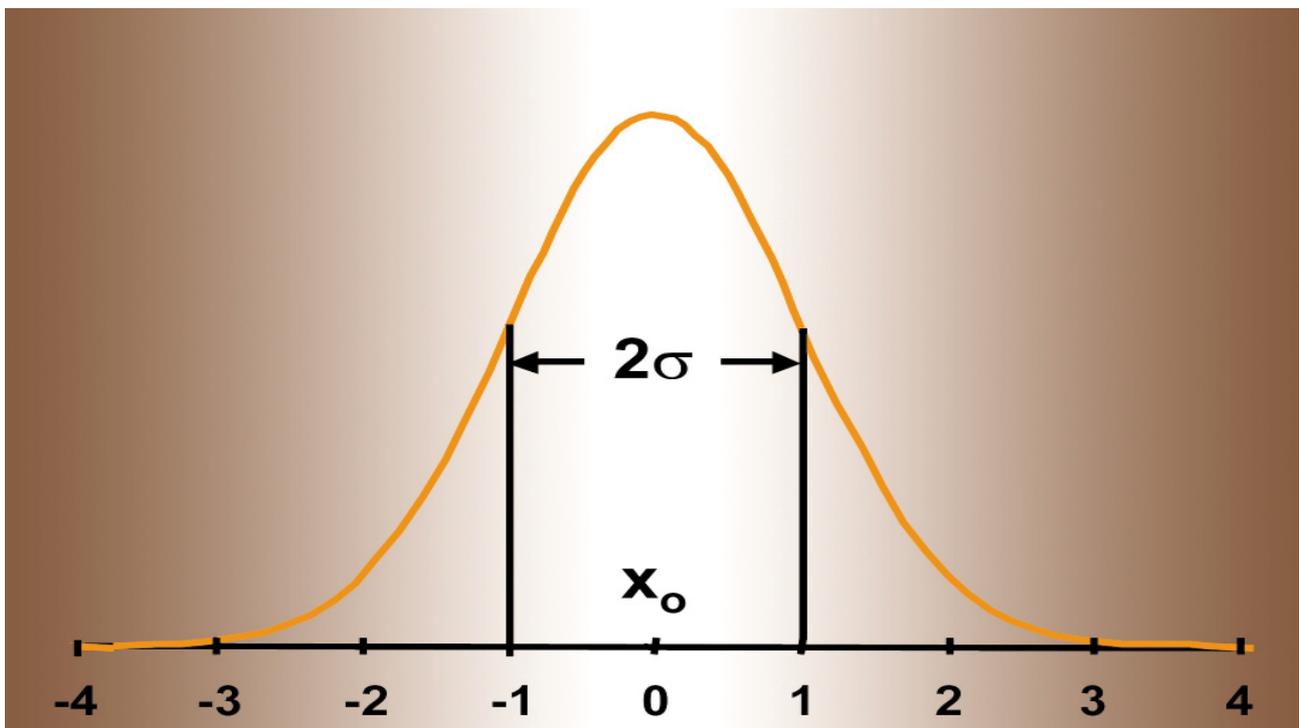


# MESSUNSICHERHEIT VON MESSRESULTATEN MILCHWIRTSCH. WICHTIGER CHEM.-PHYSIKALISCHER ANALYSEMETHODEN IM ZUSAMMENHANG MIT DEN ANFORDERUNGEN DER NORM ISO/IEC 17025

Technisch-wissenschaftliche Informationen



## **Inhalt**

1. Einleitung	3
2. Grundlagen	3
2.1 Messunsicherheit	4
2.2 Die Anforderungen der Norm ISO/IEC 17025 zur Schätzung der Messunsicherheit	4
3. Messfehler, Fehlmessungen und grobe Fehler	6
4. Verfügbare Daten zur Messunsicherheit ausgewählter Analysemethoden	6
5. Angabe der Messunsicherheit	8
6. Beurteilung der Einhaltung von Limiten (z.B. obere und untere Grenzwerte)	12
7. Schlussbemerkung	12
8. Referenzen	14

**ALP science**  
(vormals FAM Info)

## **2. revidierte Auflage**

### **Autor**

Werner Luginbühl

### **Herausgeber**

Agroscope Liebefeld-Posieux  
Eidg. Forschungsanstalt  
für Nutztiere und Milchwirtschaft (ALP)  
Schwarzenburgstrasse 161  
CH-3003 Bern  
Telefon +41 (0)31 323 84 18  
Fax +41 (0)31 323 82 27  
http: [www.alp.admin.ch](http://www.alp.admin.ch)  
e-mail: [science@alp.admin.ch](mailto:science@alp.admin.ch)

### **Kontakt Rückfragen**

Werner Luginbühl  
e-mail [werner.Luginbühl@alp.admin.ch](mailto:werner.Luginbühl@alp.admin.ch)  
Telefon +41 (0)31 323 82 79  
Fax +41 (0)31 322 86 16

### **Gestaltung**

Helena Hemmi (Konzept), Helena Hemmi (Layout)

### **Erscheinung**

Mehrmals jährlich in unregelmässiger Folge

ISBN 3-905667-26-6  
ISSN 1660-7856 (online)

**MESSUNSICHERHEIT VON MESSRESULTATEN  
MILCHWIRTSCHAFTLICH WICHTIGER  
CHEMISCH-PHYSIKALISCHER ANALYSEMETHODEN  
IM ZUSAMMENHANG MIT DEN ANFORDERUNGEN**

**1. Einleitung**

Die Beobachtung, dass die Resultate wiederholter Messungen chemischer oder physikalischer Merkmalswerte an einem homogenen Objekt (Probe) im Allgemeinen numerisch nicht identisch sind, ist schon recht alt und hat durch C. F. Gauss eine mathematische Beschreibung erfahren (Fehler- und Ausgleichrechnung, Gesetze der Fehlerfortpflanzung), die noch heute den Kern der parametrischen Verfahren zur Schätzung von Messunsicherheiten bildet.

Die internationale Koordination der staatlichen Metrologie hat in neuerer Zeit eine Harmonisierung der Terminologie und Verfahren zur Ermittlung und Angabe der Messunsicherheit (MUS) erbracht und damit eine Verbesserung der Vergleichbarkeit analytischer Messwerte erreicht. Die Ergebnisse dieser Zusammenarbeit sind im ISO-Leitfaden «Guide to the expression of uncertainty in measurement» ausführlich beschrieben (GUM) [1].

Mit der für akkreditierte Laboratorien grundlegenden Norm SN EN ISO/IEC 17025, allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:1999), Ausgabe 2000–05 [2], ist die Ermittlung (oder Schätzung) und Angabe der Messunsicherheit analytischer Messwerte schnell zu einem viel diskutierten – auch kontroversen – Thema geworden. Wer sich mit der Umsetzung der Norm befassen muss, wird nicht darum herum kommen, sich mit der Thematik der Messunsicherheit zu beschäftigen.

Für Laboratorien, die nach dem Akkreditierungstyp A akkreditiert sind, entsteht mit den Anforderungen der Norm ISO/IEC 17025 (s. 2.2) die etwas eigenartige Situation, dass sie einerseits verpflichtet sind, über «Verfahren für die Schätzung der Messunsicherheit [zu] verfügen und diese an[z]uwenden» [2], um Messunsicherheiten abzuschätzen (was im Hinblick auf die nicht allgemeinverständlich formulierten «Guides» [1, 3] recht kompliziert ist), andererseits sind sie gehalten, bei jeder Modifikation an den im Geltungsbereich festgehaltenen Prüfverfahren mit der SAS und den Fachexperten Rücksprache zu nehmen, um sich die Änderungen genehmigen zu lassen. Die Forderung nach eigenen Prozeduren für die Ermittlung der MUS steht daher im Widerspruch zu den Einschränkungen, die diesen Laboratorien sonst auferlegt sind und ist insbesondere dort problematisch, wo ausschliesslich nach normierten, validierten Prüfverfahren gearbeitet wird.

Die in diesem Bericht zusammengestellten Daten und Überlegungen sind auch in der vorliegenden 2. Auflage als **Diskussionsbeitrag** des Verfassers und als Unterstützung jener milchwirtschaftlichen Laboratorien gedacht, die sich im Rahmen der Akkreditierung oder Überwachung nach der Norm SN EN ISO/IEC 17025 mit der Ermittlung der Messunsicherheiten ihrer Ergebnisse befassen müssen. Der Bericht soll auch ein Beitrag zu einer harmonisierten Angabe der Messunsicherheiten der Ergebnisse einiger in der Milchwirtschaft wichtiger Analysemethoden sein.

**2. Grundlagen**

Wenn über Messunsicherheiten etwas ausgesagt werden soll, muss man zuerst eine Vorstellung haben, was eine Messung ist.

**Messung**

*Gesamtheit der Tätigkeiten zur Ermittlung des Wertes einer Messgrösse [4].*

Diese sehr allgemeine Aussage wird konkreter in der folgenden Definition:

**Messen**

*Verfahren, bei denen die Quantität einer physikalischen Grösse durch Vergleich mit einem Standard oder einem Normal bestimmt wird. Diese Normale sind im Prinzip frei wählbar; sie müssen aber räumlich und zeitlich konstant sein. Man hat sich international auf einen Satz von sieben Basiseinheiten geeinigt, in denen alle Fundamentalkonstanten angegeben werden und die die Grundlagen für die gesetzlichen Einheiten bilden.*

*Das Ergebnis einer Messung wird ausgedrückt durch den Messwert (er ist das Produkt aus Messzahl und Einheit) sowie im Allgemeinen der Messunsicherheit [5].*

## 2.1 Messunsicherheit

Bei der Erarbeitung des GUM hat man sich zum Ziel gesetzt, die einschlägige Terminologie, die Ermittlung und die Angabe der Unsicherheit von Messergebnissen zu vereinheitlichen. Damit nicht neue oder unklare Vorstellungen entstehen, sei der Wortlaut der Definition der Messunsicherheit hier wiedergegeben [1]:

### **Uncertainty (of measurement)**

*Parameter, associated with the result of a measurement, that characterizes the dispersion of the values that could reasonably be attributed to the measurand.*

Nach dieser Definition folgen im GUM noch drei Anmerkungen zur inhaltlichen Präzisierung, die hier jedoch noch nicht wichtig sind.

Der deutsche Entwurf des GUM gibt folgende Übersetzung:

### **(Mess)unsicherheit**

*Dem Messergebnis zugeordneter Parameter, der die Streuung der Werte kennzeichnet, die vernünftigerweise der Messgrösse zugeordnet werden könnte [6].*

Eine Schwierigkeit betrifft die Interpretation des Wortes «vernünftigerweise». Es hat sich als zweckmässig erwiesen, mit diesem Wort eine bestimmte statistische Wahrscheinlichkeit (z. B. ein 95%-Vertrauensintervall) zu verknüpfen.

Wesentlich klarer lässt sich das Konzept der Messunsicherheit mathematisch darstellen. Obwohl der Formalismus aus der parametrischen Statistik und Gauss'schen Fehlerfortpflanzungstheorie bekannt ist, sollen hier keine Formeln wiedergegeben werden; die Theorie ist erschöpfend im GUM [1] und im EURACHEM/CITAC-Leitfaden [3] behandelt. Für die weitere Diskussion müssen jedoch einige Begriffe eingeführt werden:

### **Standardunsicherheit, $u$**

*Als Standardabweichung ausgedrückte Unsicherheit des Ergebnisses einer Messung [6].*

### **Relative Standardunsicherheit, $u/y$**

*Standardunsicherheit einer Messgrösse dividiert durch den Betrag des (besten) Schätzwertes der Messgrösse.*

### **Kombinierte Standardunsicherheit, $u_c$**

*Standardmessunsicherheit eines Messergebnisses, wenn dieses Ergebnis aus den Werten einer Anzahl anderer Grössen gewonnen wird. Sie ist gleich der positiven Quadratwurzel einer Summe von Gliedern, wobei die Glieder Varianzen oder Kovarianzen dieser anderen Grössen sind, gewichtet danach, wie das Messergebnis mit Änderungen dieser Grössen variiert [6].*

### **Erweiterungsfaktor, $k$**

*Zahlenfaktor, mit dem die kombinierte Standardunsicherheit multipliziert wird, um eine erweiterte Messunsicherheit zu erhalten*

ANMERKUNG: Ein Erweiterungsfaktor  $k$  liegt typisch im Bereich 2 bis 3 [6].

### **Erweiterte (Mess)unsicherheit, $U = k \cdot u_c$**

*Kennwert, der einen Bereich um das Messergebnis kennzeichnet, von dem erwartet werden kann, dass er einen grossen Anteil der Verteilung der Werte umfasst, die der Messgrösse vernünftigerweise zugeordnet werden könnten [6].*

Als Leistungsmerkmale von Analysemethoden werden vor allem die Wiederholpräzision und die Vergleichpräzision (auch etwa als Reproduzierbarkeit bezeichnet) angegeben.

### **Wiederholpräzision (englisch: repeatability) [7a]**

*Präzision unter Wiederholbedingungen.*

*Wiederholbedingungen:* Bedingungen bei der Gewinnung von voneinander unabhängigen Ermittlungsergebnissen, bestehend in der Anwendung desselben Verfahrens am identischen Untersuchungsobjekt im selben Labor durch denselben Bearbeiter mit derselben Geräteausrüstung in kurzen Zeitabständen [7a].

### **Vergleichpräzision (englisch: reproducibility) [7a]**

*Präzision unter Vergleichbedingungen.*

*Vergleichbedingungen:* Bedingungen bei der Gewinnung von voneinander unabhängigen Ermittlungsergebnissen, bestehend in der Anwendung desselben Verfahrens an identischen Untersuchungsobjekten in verschiedenen Labors durch verschiedene Bearbeiter mit verschiedenen Geräteausrüstungen [7a].

*Quantitative Masse:* Wiederholgrenze und Vergleichgrenze von Analysemethoden.

### **Wiederholgrenze (englisch: repeatability limit) [7a]**

*Wert, unter dem oder gleich dem der Betrag der Differenz zwischen zwei unter Wiederholbedingungen (s.o.) gewonnenen Ermittlungsergebnissen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% erwartet werden kann.*

ANMERKUNG: Das benutzte Symbol ist  $r$ .

### **Vergleichgrenze (englisch: reproducibility limit) [7a]**

*Wert, unter dem oder gleich dem der Betrag der Differenz zwischen zwei unter Vergleichbedingungen (s.o.) gewonnenen Ermittlungsergebnissen mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% erwartet werden kann.*

ANMERKUNG: Das benutzte Symbol ist  $R$ .

Der GUM hat eine umfangreiche Sekundärliteratur initiiert. Für die Umsetzung der Konzepte ist der EURACHEM/CITAC-Leitfaden [3] hilfreich, da ausführliche Beispiele das Konzept und die verschiedenen Vorgehensweisen der Ermittlung der Messunsicherheit veranschaulichen. Ein ganz wichtiger Aspekt wurde von Feller diskutiert [8]:

Im GUM steht der Satz:

*The word «uncertainty» means doubt, and thus in its broadest sense «uncertainty of measurement» means doubt about the validity of the result of a measurement. [1]*

Feller stellt richtig:

*«Die Aussage ist wirklich grundfalsch! Wenn ein Messresultat als Intervall möglicher Werte verstanden wird, drückt Messunsicherheit weder «Zweifel über die Gültigkeit des Messresultates» noch «Zweifel über die Genauigkeit des Messresultates» aus. Das Messresultat ist im Gegenteil eine sichere Aussage und drückt folgendes aus: Auf der Basis aller vorliegenden Kenntnisse liegt der Wert der gemessenen Grösse mit der angegebenen Wahrscheinlichkeit im bezeichneten Intervall.» [8]*

Dieser fundamentale Gedanke wurde im EURACHEM/CITAC-Leitfaden berücksichtigt:

*«Uncertainty of measurement does not imply doubt about the validity of a measurement; on the contrary, knowledge of the uncertainty implies increased confidence in the validity of a measurement result» [3]. In der Tat ist es so, dass die Ungewissheit oder Unsicherheit über die Zuverlässigkeit eines Messwertes mit der Angabe der Messunsicherheit verschwindet.*

Für die Validierung und Abschätzung der Messunsicherheit von chemisch-physikalischen Prüfverfahren durch ein **Einzel-labor** hat eine Expertengruppe des Bundes, des Kantonalen Vollzugs und der Privatwirtschaft einen Leitfaden erarbeitet, der eine wertvolle Hilfe für die Validierung von Prüfmethoden und zur Abschätzung der Messunsicherheit darstellt [9].

Es ist zu hoffen, dass dieser Leitfaden eine weite Verbreitung und Anwendung findet!

Der Vollständigkeit halber muss erwähnt werden, dass die in den oben erwähnten Dokumenten vertretenen Konzepte und Algorithmen zur Ermittlung der Messunsicherheit nicht unwidersprochen geblieben sind. Insbesondere wird der Vorwurf erhoben, die Verfahren seien zur Behandlung unbekannter systematischer Messunsicherheiten nicht geeignet. Alternativen zu den im GUM vertretenen Konzepten diskutiert z.B. Grabe [10].

## 2.2 Die Anforderungen der Norm ISO/IEC 17025 zur Schätzung der Messunsicherheit

Die Norm SN EN ISO/IEC 17025, Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025:1999), Ausgabe 2000–05 verlangt von den Laboratorien [2]:

5.4.6.1 Ein Kalibrierlaboratorium oder ein Prüflaboratorium, das interne Kalibrierungen durchführt, muss über ein Verfahren zur Schätzung der Messunsicherheit für alle Kalibrierungen und alle Arten von Kalibrierungen verfügen und dieses anwenden.

5.4.6.2 Prüflaboratorien müssen über Verfahren für die Schätzung der Messunsicherheit verfügen und diese anwenden...

Weiter unten in der Norm relativiert eine Anmerkung:

ANMERKUNG 2: In den Fällen, wo ein bekanntes Prüfverfahren die Grenzwerte der Hauptquellen der Messunsicherheit und die Form der Darlegung des berechneten Ergebnisses festgelegt hat, wird angenommen, dass das Laboratorium diesen Abschnitt der Internationalen Norm durch Befolgen der Festlegungen für die Prüfmethode und die Form des Prüfberichtes erfüllt hat.

Welcher Art diese «Verfahren zur Schätzung der Messunsicherheit» sein sollen, wird in der Anmerkung 3 unter 5.4.6.3 angedeutet, wo auf die Normen der Reihe ISO 5725 [7a-7f] und auf den GUM hingewiesen wird. Dass es auch andere Ansätze zur Behandlung der Messunsicherheit gibt [10] wird nicht erwähnt.

### 3. Messfehler, Fehlmessungen und grobe Fehler

Nicht mit der oben diskutierten Messunsicherheit zu verwechseln sind Abweichungen zum Referenzwert, die als Messfehler bezeichnet werden müssen, weil sie auf unsachgemäße Probenahme oder -behandlung, oder auf unkorrekte Durchführung der Messung (Fehlmessung), bzw. auf defekte oder untaugliche Prüfmittel (z. B. fehlerhaft kalibrierte Geräte) zurückgeführt werden können. Während die Messunsicherheit eines Messresultats ein Charakteristikum eines gegebenen Prüfverfahrens, angewendet auf ein gegebenes Probenmaterial, darstellt, entstehen Messfehler immer dann, wenn Einflüsse wirksam werden, die nicht zum vorgesehenen Ablauf einer Messung (bzw. Analyse) gehören. Grobe Fehler (Schnitzer, engl. blunder) entstehen durch menschlichen Irrtum (Abschreibefehler etc.) oder durch apparative Funktionsstörungen, die während der Messung nicht erkennbar waren. Solche Fehler sind nur dann auffindbar, wenn sie zu «Messergebnissen» führen, die wesentlich ausserhalb des Erwartungsbereiches liegen.

### 4. Verfügbare Daten

#### zur Messunsicherheit ausgewählter Analysemethoden

Die hier berücksichtigten Analysemethoden sind zweifellos willkürlich ausgewählt; es handelt sich um Prüfmethode, deren Anwendung der Verfasser in seiner Tätigkeit als Fachexperte der SAS gelegentlich in milchwirtschaftlichen Laboratorien zu beurteilen hatte. Die Auswahl ist somit nicht beliebig, sondern beinhaltet wohl einige der wichtigsten chemischen und physikalischen Prüfmethode der Branche. Mikrobiologische Prüfverfahren sind hier nicht berücksichtigt; ein offizieller Leitfaden der SAS ist in Vorbereitung (Veröffentlichung im Jahr 2005).

In den Tabellen 1 und 2 sind publizierte Daten, die zur Schätzung der Messunsicherheiten verwendet werden können, zusammengestellt. Obwohl die Qualität der Angaben nicht für jede Methode gleich ist, kann man doch unterstellen, dass die Daten sorgfältig ermittelt wurden, in der Absicht, dem Anwender eine realistische und zuverlässige Beurteilung der analytischen Qualität der Messergebnisse zu gestatten.

Tabelle 1 Leistungsmerkmale direkter Referenz- oder Bezugsmethoden

Merkmal (Methode)	Wiederholgrenze r		Vergleichgrenze R	
Fett in Milch (Röse-Gottlieb)	0.2 g/kg [21] 0.3 g/kg [22]		0.4 g/kg [21]	
Fett in Milch (Butyrometrie nach Gerber)	2 g/kg [23]		k. A.	
Fett in Rahm (Butyrometrie nach Gerber-Roeder-Liebefeld)	2 g/kg [24]		k. A.	
Fett in Rahm (Röse-Gottlieb)	1 g/kg [25] 0.5 % des Gehaltes [26]		k. A. 1% des Gehaltes [26]	
Fett in Käse (gravimetrisch, nach Schmid-Bondzynski-Ratzlaff; Referenzmethode)	2 g/kg [27], [28]		3 g/kg [27], [28]	
Fett in Käse (Butyrometrie nach Van Gulik)	5 g/kg [29]		k. A.	
Gesamtprotein in Milch (Titrimetrie nach Kjeldahl)	0.35 g/kg [30] 0,6 g/kg [31]		0.45 g/kg [30]	
Laktose in Milch (Enzymatisch)	2.5 g/kg* [32]		3 g/kg** [32]	
Gefrierpunkt von Milch (Kryoskopie)	4 m°C [33] 2.4 bis 3.5°C [34]		6 m°C [33] 4 bis 7.6m°C [34]	
Harnstoff in Milch (differenzielle pH-Metrie)	15 mg/L [35]		50 mg/L [35]	
Chlorid (als Cl) in Käse (Potentiometrie)	0.2 g/kg [36]		0.6 g/kg [36]	
Trockenmasse und Trocknungsverlust in Käse (Gravimetrie)	3.5 g/kg [37] 3 g/kg (Hart- und Halbhartkäse) [38] 4 g/kg (Weichkäse) [38]		5.5 g/kg [37]	
Trockensubstanz in Rahm (Gravimetrie)	1 g/kg [39], [40]		3.5 g/kg [40]	
Somatische Zellen in Milch (Mikroskopie)	k. A. [41]		k. A. [41]	

\*  $r = 0.05 \times (\text{Gehalt}_{\text{Laktose}} \text{ in g/100 g})$  [32], bei einem Gehalt von 5 g/100 g ergibt sich:  $r = 0.25 \text{ g/100 g}$

\*\*  $R = 0.06 \times (\text{Gehalt}_{\text{Laktose}} \text{ in g/100 g})$  [32], bei einem Gehalt von 5 g/100 g ergibt sich:  $R = 0.30 \text{ g/100 g}$

Tabelle 2 Leistungsmerkmale indirekter instrumenteller Methoden, teilweise aus Technischen Spezifikationen

Merkmale (Methode)	Wiederholpräzision	Richtigkeit und «Accuracy» (Genauigkeit)
Fett, Protein und Laktose Laktose in Milch (Infrarot)	$s_r = 0.014 \text{ g/100 g}$ IDF 141C:2000 [42] $r = 0.04 \text{ g/100 g}$ IDF 141C:2000 [42]  $C_v = < 0.5 \%$ MilkoScan 4000 [43]  $C_v = 0.25 \%$ MilkoScan FT 120 [44]  $C_v = 0.5 \%$ MilkoScan FT 6000 [45]  $s_r = 0.01 \text{ g/100 g}$ (Fett, Prot.) Lactoscope [46] $s_r = 0.02 \text{ g/100 g}$ (Laktose) Lactoscope [46]	IDF 141C:2000 [36] und SLMB 1/4.3 [48]: <b>Richtigkeit</b> Werden n Milchmischproben (z.B. Kontrollproben) sowohl mit den Referenzmethoden als auch mit dem IR-Gerät gemessen, so gelten für die Differenzen (IR-Wert minus Referenzwert) die folgenden Anforderungen: Absoluter Mittelwert der n algebraischen Differenzen $1.4 / \sqrt{n} \text{ g/kg}$ . Standardabweichung der n algebraischen Differenzen $0.7 \text{ g/kg}$ .  Für n Einzelmilchproben gilt: Absoluter Mittelwert der n algebraischen Differenzen $2.0 / \sqrt{n} \text{ g/kg}$ . Standardabweichung der n algebraischen Differenzen $1.0 \text{ g/kg}$ .  Accuracy: MilkoScan 4000 [43] Fett B, Protein, Laktose: bulk milk single cow $C_v < 1 \%$ 1.5 % Fett A $C_v < 1.5 \%$ 2.0 %  Accuracy: MilkoScan FT 120 [44] Fett, Protein, Laktose: $C_v \leq 1 \%$  Accuracy: MilkoScan 6000 [45] Fett, Protein, Laktose (bulk milk) $C_v: 1 \%$ $s_e < 0.06 \text{ g/100 g}$ Lactoscope [46]
Fett in Rahm (FT-Infrarot)	$s_r = 0.032 \text{ g/100 g}$ MilkoScan FT 120 [47] $C_v = 0.11 \%$	$SEP = 0.173 \text{ g/100 g}$ MilkoScan FT 120 [47] $C_v = 0.6 \%$ (Referenz: Röse-Gottlieb) $C_v \leq 1 \%$ Lactoscope [46]
Trockensubstanz in Rahm (FT-Infrarot)	$s_r = 0.035 \text{ g/100 g}$ MilkoScan FT 120 [47] $C_v = 0.10 \%$ $C_v = 0.25 \%$	$SEP = 0.125 \text{ g/100 g}$ MilkoScan FT 120 [47] $C_v = 0.35 \%$ (Referenz: Trockenschrank) $C_v \leq 1 \%$ Lactoscope [46]
Gefrierpunkt von Milch (Infrarot)	$s_r = < 1 \text{ m}^\circ\text{C}$ MilkoScan 4000 [43]  $r = 2.06 \text{ m}^\circ\text{C}$ MilkoScan 4000 [49]  $s_r = 0.5 \text{ m}^\circ\text{C}$ MilkoScan 6000 [45] $s_r = 1 \text{ m}^\circ\text{C}$ Lactoscope [46]	Accuracy: $s_d < 5 \text{ m}^\circ\text{C}$ MilkoScan 4000 [43] Mittlere SDD = $2.5 \text{ m}^\circ\text{C}$ MilkoScan 4000 [49] «Genauigkeit» $(s_{yx} \cdot 1.96) = \leq 5.4 \text{ m}^\circ\text{C}$ MilkoScan 4000 [49] $s_d = 4 \text{ m}^\circ\text{C}$ MilkoScan 6000 [45] $s_e = 5 \text{ m}^\circ\text{C}$ Lactoscope [46]
Harnstoff in Milch (Infrarot)	$s_d < 0.0025 \%$ (d.h. $2.5 \text{ mg/100 mL}$ ) MilkoScan 4000 [43] $s_r = 1.5 \text{ mg/100 mL}$ MilkoScan 6000 [45]	Accuracy: MilkoScan 4000 [43] $s_d < 0.0045 \%$ bulk milk (d.h. $4.5 \text{ mg/100 mL}$ ) $s_d < 0.006 \%$ single cow (d.h. $6 \text{ mg/100 mL}$ ) $s_d = 3.5 \text{ mg/100 mL}$ MilkoScan 6000 [45]
Somatische Zellen in Milch (Fluoreszenzoptisch)	$r$ IDF 148A:1995 [41] $38900 \text{ imp/mL}$ bei $210000 / \text{mL}$ $59900 \text{ imp/mL}$ bei $438000 / \text{mL}$ $92300 \text{ imp/mL}$ bei $609000 / \text{mL}$ $r_{rel}$ IDF 148A:1995 [41, Annex 1] $4 \text{ bis } 5 \%$ bei $400000 - 500000 / \text{mL}$ $5 \text{ bis } 10 \%$ bei $100000 - 200000 / \text{mL}$	$R$ IDF 148A:1995 [41] $103700 \text{ imp/mL}$ bei $210000 / \text{mL}$ $145000 \text{ imp/mL}$ bei $438000 / \text{mL}$ $253000 \text{ imp/mL}$ bei $609000 / \text{mL}$ $R_{rel}$ IDF 148A:1995 [41, Annex 1] $10 \text{ bis } 12 \%$ bei $400000 - 500000 / \text{mL}$ $10 \text{ bis } 20 \%$ bei $100000 - 200000 / \text{mL}$

Die Aufteilung in zwei Tabellen ergibt sich aus der Art der Methoden. Bei den direkten Referenz- oder Bezugsmethoden (Tab. 1, Seite 6), die nicht ohne weiteres mit anderen, unabhängigen Methoden überprüft werden können, sind die Leistungsmerkmale (Wiederhol- und Vergleichsgrenzen) bei der Methodenvalidierung (meistens) in internationalen Ringversuchen ermittelt worden und können direkt zur Schätzung bzw. Angabe der Messunsicherheit dienen (s. Seite 6).

Bei den indirekten Methoden (Tab. 2, Seite 7) liegen entsprechende Leistungsmerkmale nur für die fluoreszenzoptische Zählung der somatischen Zellen vor; die anderen Angaben stützen sich auf technische Spezifikationen der Gerätehersteller oder auf begrenzte Studien einzelner Laboratorien.

## 5. Angabe der Messunsicherheit

Zur Angabe der Messunsicherheit in Prüfberichten enthält die Norm SN EN ISO/IEC 17025 folgende Anforderungen [2]:

5.10.3.1 Ausser den in 5.10.2 geforderten Angaben muss, wo es für die Interpretation des Prüfergebnisses erforderlich ist, noch die folgenden Angaben enthalten: a)...b)... c) falls anwendbar, eine Angabe der geschätzten Messunsicherheit; Angaben zur Unsicherheit sind in Prüfberichten dann erforderlich, wenn sie für die Gültigkeit oder Anwendung der Prüfergebnisse von Bedeutung sind, wenn sie vom Kunden verlangt wurden oder wenn die Unsicherheit die Einhaltung von vorgegebenen Grenzen in Frage stellt;

Der GUM (im Kap. 7) und der EURACHEM/CITAC-Leitfaden (im Kap. 9) geben Hinweise, wie ein Messergebnis mit der zugehörigen Messunsicherheit angegeben werden kann, sei es als «Standardmessunsicherheit» oder als «Erweiterte Messunsicherheit». Für unsere Zwecke ist zudem eine vernünftige Aussage im EURACHEM/CITAC-Leitfaden wichtig [3]:

9.4.2. When reporting the results of routine analysis, it may be sufficient to state only the value of the expanded uncertainty and the value of k.

Nach Rösslein [11] kann die Vergleichpräzision  $s_R$  aus einem Ringversuch direkt als kombinierte Standardunsicherheit  $u_c$  eingesetzt werden, wenn die folgenden drei Bedingungen erfüllt sind:

1. Die Relevanz der Daten aus dem Ringversuch ist gesichert.
2. Das Analyseverfahren wird innerhalb seines definierten Einsatzbereichs eingesetzt.
3. Die oben angeführten Bedingungen\* sind genauer untersucht worden.

\* Dies sind die Faktoren Probenahme, Probenvorbereitung, systematische Messabweichung (Bias) des Analyseverfahrens, Variation der Bedingungen, Änderungen bei der Matrix einer Probe.

Will man die Methoden der Tabellen 1 und 2 nicht neu validieren, so wird man sich auf die vorhandenen Daten stützen und – wo vorhanden – die Vergleichsgrenze R als Erweiterte Messunsicherheit U verwenden, wobei der Erweiterungsfaktor (k) 2.8 beträgt:

$$U = R = 2.8 \cdot s_R$$

Die Verwendung bereits vorhandener Validierungsdaten (Wiederhol- und Vergleichsgrenzen, Richtigkeit) zur Abschätzung der MUS ist nun in der Technischen Spezifikation ISO/TS 21748:2004 ausführlich beschrieben [12], zusammen

mit praktischen Verfahren für den Nachweis der korrekten Beherrschung eines Prüfverfahrens. Diese Technische Spezifikation gibt auch konkrete Hinweise für die Ermittlung der MUS, wenn in den Ringversuchen zur Bestimmung der Wiederhol- und Vergleichsgrenzen wichtige Beiträge zur MUS nicht berücksichtigt werden konnten (d.h. wenn die von Rösslein [11] angeführten Bedingungen nicht oder nur teilweise erfüllt sind).

Wo keine Vergleichsgrenze  $R$  ermittelt wurde, kann diese nach der groben Regel  $R \approx R_{\text{prov}} = 2 \cdot r$  aus der Wiederholpräzision  $r = 2.8 \cdot s_r$  provisorisch geschätzt werden [13, 13a] (die geschätzte Erweiterte Messunsicherheit beträgt damit:  $U = R \approx R_{\text{prov}} = 2 \cdot r = 2 \cdot 2.8 \cdot s_r = 5.6 \cdot s_r$ ).

Die indirekten infrarot-spektrometrischen Methoden müssen mit den entsprechenden direkten Methoden der Tab. 1 kalibriert und überwacht werden, sind also nicht unabhängig von diesen validierbar. Jedes Messergebnis einer indirekten Methode muss sich auf eine gültige Kalibrierung der Geräte mit den Referenz- oder Bezugsmethoden abstützen lassen. Dies heisst auch, dass jedes Messergebnis einer indirekten Methode mit dem Ergebnis der entsprechenden direkten Methode am gleichen Probenmaterial vergleichbar sein muss (z.B. im Falle einer Nachmessung mit der direkten Methode), im Zweifelsfall sogar mit dem Referenz-Ergebnis eines anderen Laboratoriums an der gleichen Probe.

Für die Angabe der Messunsicherheit der Resultate der IR-Messungen ergeben sich damit die folgenden Überlegungen:

Wenn die Wiederholgrenze  $r$  der indirekten Methode im Vergleich zur Vergleichsgrenze  $R$  der Kalibriermethode klein ist (was bei IR-spektrometrischen Messungen meistens zutrifft), kommt auch bei den indirekten Methoden die Vergleichsgrenze  $R$  der zur Kalibrierung verwendeten Referenz- oder Bezugsmethoden zur Anwendung: dies ist auch hier der Wertebereich, der «vernünftigerweise» einem Messergebnis als Unsicherheit zugeordnet werden muss. Konkret heisst dies, dass eine indirekte Methode nicht eine kleinere «Erweiterte Messunsicherheit» haben kann, als die entsprechende Referenz- oder Bezugsmethode (Kalibriermethode). Über die Präzision der indirekten instrumentellen Methoden ist damit nichts gesagt: es ist nicht selten so, dass diese wesentlich präziser sind, als die direkten Referenzmethoden. Die Wiederholgrenze als quantitatives Mass der Präzision hat dann nur innerhalb eines Laboratoriums eine Bedeutung, z.B. zur Überwachung der Geräte-stabilität mittels Pilotproben oder zur Kontrolle der Einhaltung technischen Spezifikationen.

Dass die Angabe der MUS in Prüfberichten recht umständlich wirken kann, zeigen die Beispiele aus dem EURACHEM/CITAC-Leitfaden [3]:

Beispiel:

Gesamtstickstoff: 3.52 g/100 g  
Standardunsicherheit: 0.07 g/100 g \*

\* Standardunsicherheit bezieht sich auf eine Standardabweichung

Beispiel:

Gesamt-Stickstoff: 3.52 ± 0.14 %w/w\*\*

\*\* Die angegebene Unsicherheit ist eine erweiterte Unsicherheit, die unter Verwendung eines Erweiterungsfaktors von 2 (dies ergibt ein Konfidenzniveau von ungefähr 95%) berechnet wurde.

Diese Art der Angabe ist bei Prüfberichten, die oft Dutzende gleichartiger Ergebnisse ausweisen, nicht praktisch. Übersichtlicher ist in solchen Fällen eine tabellarische Zusammenstellung der Erweiterten Messunsicherheiten aller verwendeten Methoden mit den entsprechenden Erläuterungen. Diese kommentierte Zusammenstellung kann Bestandteil jedes Prüfberichtes sein, oder als separates Dokument dem Kunden unaufgefordert oder auf Anfrage zur Verfügung gestellt werden.

Damit sind die Grundlagen erläutert, die zu folgendem Vorschlag des Verfassers führen:

1. **Die hier besprochenen Methoden werden als validiert betrachtet.** Eine Ermittlung der Messunsicherheit im Sinne des GUM ist damit nicht Aufgabe der Laboratorien, die diese Methoden anwenden; **wohl aber ist der Nachweis zu erbringen, dass die Methoden korrekt (d.h. innerhalb der Präzisionsgrenzen  $r$  und  $R$ ) angewendet werden.** Diese Kompetenz ist mit den üblichen Mitteln der analytischen Qualitätssicherung (Führen von Regelkarten, Einsatz von Referenzmaterial, Durchführung von Vergleichsanalysen, Teilnahme an Stern- und Ringversuchen etc. [12]), wie sie im Rahmen der Akkreditierung üblich sind, nachzuweisen.
2. Wenn in der Validierung die Vergleichsgrenze  $R$  ermittelt wurde, wird diese als Erweiterte Messunsicherheit  $u_c$  verwendet; der Erweiterungsfaktor  $k$  ist 2,8, die kombinierte Standardunsicherheit  $u_c$  ist gleich der Standardabweichung  $s_R$  der Vergleichspräzision  $R$  aus einem Ringversuch ( $U = k \cdot u_c = 2,8 \cdot s_R = R$ ).
3. Bei Referenz- und Bezugsmethoden, die nur bezüglich der Wiederholpräzision validiert sind, wird die provisorische Vergleichsgrenze  $R_{\text{prov}}$  geschätzt:  $R_{\text{prov}} = 2 \cdot r$  [13, 13a]; die geschätzte Erweiterte Messunsicherheit ist damit  $U = 2 \cdot r = 2 \cdot 2,8 \cdot s_r = 5,6 \cdot s_r$ . Der Erweiterungsfaktor  $k$  ist hier 5,6 und die Standardunsicherheit  $u$  ist gleich der Wiederholstandardabweichung  $s_r$  (d.h.  $u = s_r$ ).
4. Die Messunsicherheit der Ergebnisse der indirekten IR-spektrometrischen und fluoreszenzoptischen Methoden kann nicht unabhängig von den Referenz- oder Bezugsmethoden, mit denen die Gerätekalibrierungen erstellt werden, ermittelt werden. Weil die Wiederholpräzision der indirekten instrumentellen Prüfverfahren im Allgemeinen wesentlich besser ist als die Vergleichspräzision der Kalibriermethoden, wird als Erweiterte Messunsicherheit  $U$  die Vergleichsgrenze  $R$  (bzw. die geschätzte provisorische Vergleichsgrenze  $R_{\text{prov}}$ ) der entsprechenden Kalibriermethode angeben\*.
5. Wenn die Erweiterten Messunsicherheiten nicht auf den Prüfberichten ausgewiesen (und erläutert) werden, soll der Prüfbericht einen Hinweis enthalten, wo der Kunde diesbezüglich kompetent Auskunft erhalten kann (z.B. ein QM-Dokument mit allen Angaben zu den Messunsicherheiten und deren Interpretation).
6. Messunsicherheiten, wie sie in Technischen Spezifikationen von Messgeräten aufgeführt werden, sind leider oft nicht ausreichend definiert und dokumentiert. Wo eine Interpretation solcher Angaben möglich ist, sind sie im Laboratorium jedoch ein wertvolles Kriterium zur Beurteilung der Konformität von Gerätekalibrierungen und zur Festlegung von Toleranzgrenzen in den Regelkarten zur Überwachung der Gerätestabilität und -richtigkeit.

\* Eine Ausnahme bildet die IR-spektrometrische Bestimmung des **Harnstoffs**: Die Wiederholpräzision der Referenzmethode (differenzielle pH-Metrie) ist besser als jene der Filter-IR-Spektrometrie. In diesen Fällen wird die Unsicherheit der IR-spektrometrischen Messergebnisse aus den Präzisions- und Genauigkeitsdaten der technischen Spezifikationen der IR-Spektrometrie geschätzt.

In der Tabelle 3, Seite 11 sind die Erweiterten Messunsicherheiten  $U$  für die hier betrachteten Methoden und die Erläuterungen dazu zusammengestellt, die sich aus obigen Vorschlägen ergeben.

Tabelle 3 Erweiterte Messunsicherheiten (nach vorliegendem Vorschlag) und Erläuterungen

Methode	Erweiterte Messunsicherheit U	Faktor k	Standardunsicherheit u bzw. u <sub>c</sub>	Erläuterungen / Bemerkungen
Fettbestimmung in Milch (Röse-Gottlieb und Infrarot kalibriert mit Röse-Gottlieb)	<b>0.4 g/kg</b>	2.8	0.4 g/kg /2.8 (R/2.8)	U R
Fettbestimmung in Milch (Butyrometrie nach Gerber und Infrarot kalibriert mit Gerber)	<b>4 g/kg</b>	5.6	2 g/kg /2.8 (R/2.8)	U : aus r geschätzte MUS U = R <sub>prov</sub> = 2·r
Fettbestimmung in Rahm (Röse-Gottlieb und Infrarot kalibriert mit Röse-Gottlieb)	<b>U<sub>rel</sub> = 1 % des Gehaltes</b>	2.8	1% /2.8 (R/2.8)	U <sub>rel</sub> = R <sub>rel</sub>
Fettbestimmung in Rahm (Butyrometrie nach Gerber und Infrarot kalibriert mit Gerber)	<b>4 g/kg</b>	5.6	2 g/kg /2.8 (R/2.8)	U : aus r geschätzte MUS U = R <sub>prov</sub> = 2·r
Fett in Käse (Gravimetrie, nach Schmid-Bondzynski-Ratzlaff; Referenzmethode)	<b>3 g/kg</b>	2.8	3 g/kg /2.8 (R/2.8)	U R
Gesamtprotein in Milch (Titrimetrie nach Kjeldahl und Infrarot kalibriert mit Kjeldahl)	<b>0.45 g/kg</b>	2.8	0.45 g/kg /2.8 (R/2.8)	U R
Fett in Käse (Butyrometrie nach Van Gulik)	<b>10 g/kg</b>	5.6	5 g/kg /2.8 (R/2.8)	U : aus r geschätzte MUS U = R <sub>prov</sub> = 2·r
Laktose in Milch (Enzymatisch und Infrarot enzymatisch kalibriert)	<b>3.0 g/kg</b>	2.8	3.0 g/kg /2.8 (R/2.8)	U R
Gefrierpunkt von Milch (Kryoskopie und Infrarot kryoskopisch kalibriert)	<b>6 m°C</b>	2.8	6 m°C /2.8 (R/2.8)	U R
Harnstoff in Milch (differenzielle pH-Metrie)	<b>5.0 mg/100 mL</b>	2.8	5 mg/100mL/2.8 (R/2.8)	U R
Harnstoff in Milch (Infrarot kalibriert mit differenzieller pH-Metrie)	<b>14 mg/100 mL</b> (aus Präzision IR [43])	5.6	2.5 mg/100 mL (R/2.8)	U: aus r geschätzte MUS U = R <sub>prov</sub> = 2·r = 2·2.8·S <sub>d</sub>
	<b>13 mg/100 mL</b> (aus Accuracy bulk milk [43])	2.8	4.5 mg/100 mL	U = R <sub>prov</sub> = 2.8·S <sub>d</sub> (Accuracy IR)
	<b>17 mg/100 mL</b> (aus Accuracy single cow [43])	2.8	6 mg/100 mL	U = R <sub>prov</sub> = 2.8·S <sub>d</sub> (Accuracy IR)
	<b>10 mg/100 mL</b> (aus Accuracy [45])	2.8	3.5 mg/100 mL	U = R <sub>prov</sub> = 2.8·S <sub>d</sub> (Accuracy IR)
Chlorid (als Cl) in Käse (Potentiometrie)	<b>0.6 g/kg</b>	2.8	(R/2.8)	U R
Trockenmasse und Trocknungs- verlust in Käse (Gravimetrie)	<b>5.5 g/kg</b>	2.8	(R/2.8)	U R
Trockensubstanz in Rahm (Gravimetrie und FT-Infrarot)	<b>3.5 g/kg</b>	2.8	(R/2.8)	U R
Somatische Zellen in Milch (Fluoreszenzoptisch)	<b>103700 imp/mL bei 210000 /mL</b>	2.8	(103700/2.8) (R/2.8)	U R
	<b>145000 imp/mL bei 438000 /mL</b>	2.8	(145000/2.8) (R/2.8)	
	<b>253000 imp/mL bei 609000 /mL</b>	2.8	(253000/2.8) (R/2.8)	
	<b>U<sub>rel</sub> 10 bis 12 % bei 400000-500000/mL</b>	2.8	{10, 12 %}* /2.8 (R <sub>rel</sub> /2.8)	U <sub>rel</sub> = R <sub>rel</sub>
<b>10 bis 20 % bei 100000-200000/mL</b>	2.8	{10, 20 %}* /2.8 (R <sub>rel</sub> /2.8)		

\* {x, y} Intervall, im Bereich von x bis y

## 6. Beurteilung der Einhaltung von Limiten (z.B. obere und untere Grenzwerte)

Besondere Aufmerksamkeit erlangt die MUS im Zusammenhang mit der Einhaltung von (oberen oder unteren) Limiten. Besonders im Falle gesetzlicher oder privatrechtlicher Anforderungen, deren Nichterfüllung Sanktionen oder andere Nachteile nach sich ziehen kann, ist die Kenntnis der MUS unumgänglich. Nur auf dieser Grundlage ist eine wissenschaftlich begründete Beurteilung der Konformität eines fraglichen Probenmaterials möglich.

Soll ein Messergebnis mit einer bekannten MUS im Hinblick auf eine Limite interpretiert werden (mit einer bestimmten statistischen Irrtumswahrscheinlichkeit, z. B. 5 %), so muss man vorerst wissen, ob bei der Festlegung der Limite die MUS der (evtl. vorgeschriebenen) Messmethode berücksichtigt wurde. Ist dies der Fall, wird einfach das Messergebnis mit der Limite verglichen. Eine Unklarheit tritt nur dann auf, wenn das Messergebnis genau der Limite entspricht. Es empfiehlt sich, die Entscheidung in einem solchen Fall im Voraus zu regeln. Kann die fragliche Probe noch ein oder mehrere Male untersucht werden, so ist gewöhnlich eine Entscheidung möglich.

Ist die MUS bei der Festlegung einer Limite nicht berücksichtigt worden (was bisher die Regel war [14] und beim Vorliegen mehrerer Analysemethoden für die Bestimmung eines Merkmals auch sinnvoll ist), so muss eine Interpretation unter Berücksichtigung der MUS erfolgen. Die möglichen Fälle werden z. B. im Leitfaden ILAC-G8:1996 [15] diskutiert, sowohl für obere (Fig. 1, Seite 10) wie für untere Grenzen (Fig. 2, Seite 10). Eine etwas differenziertere Beurteilung der Einhaltung von Grenzwerten (mit der aus Wiederholpräzision und Vergleichpräzision berechneten kritischen Differenz  $CrD_{95}$ , die von der Anzahl Messungen abhängt) verlangt die EU in der Verordnung (EG) Nr. 213/2001 [13a, Anhänge II, IV, VIII]. Dieses Verfahren stützt sich auf die Norm ISO 5725-6 [7f], wo sowohl der Vergleich von Messergebnissen mit Limiten als auch der Vergleich zwischen Laboratorien ausführlich behandelt wird.

## 7. Schlussbemerkung

Da die grundlegenden Dokumente [1, 3] einen gewissen Spielraum der Interpretation zulassen, sind verschiedene Arbeitsgruppen mit der Ausarbeitung von «Leitfäden» beschäftigt, die den Laborverantwortlichen die Umsetzung der einschlägigen Anforderungen der Norm ISO/IEC 17025 erleichtern sollen.

Die EA (European Co-operation for Accreditation) veröffentlichte die EA guideline on the expression of uncertainty in quantitative testing [16] und die ISO (International Organization for Standardization) hat, wie bereits erwähnt, einen Technischen Standard zur Abschätzung der MUS aus Präzisions- und Richtigkeitsdaten veröffentlicht [12].

EUROLAB, ILAC, DAR und APLAC stellen ebenfalls Dokumente zur Verfügung [17, 18, 19, 20], die das Thema in unterschiedlicher Ausführlichkeit behandeln.

Es ist zu hoffen, dass die genannten Dokumente zu einer Klärung offener Fragen im Zusammenhang mit der Ermittlung, Verwendung und Angabe von Messunsicherheiten beitragen und die hier vorgeschlagene – praxisorientierte Betrachtungsweise – ergänzen. Die Verwendung des neuen Leitfadens der SAS [9] und der ISO/TS 21748 [12] ist dabei besonders zu empfehlen.

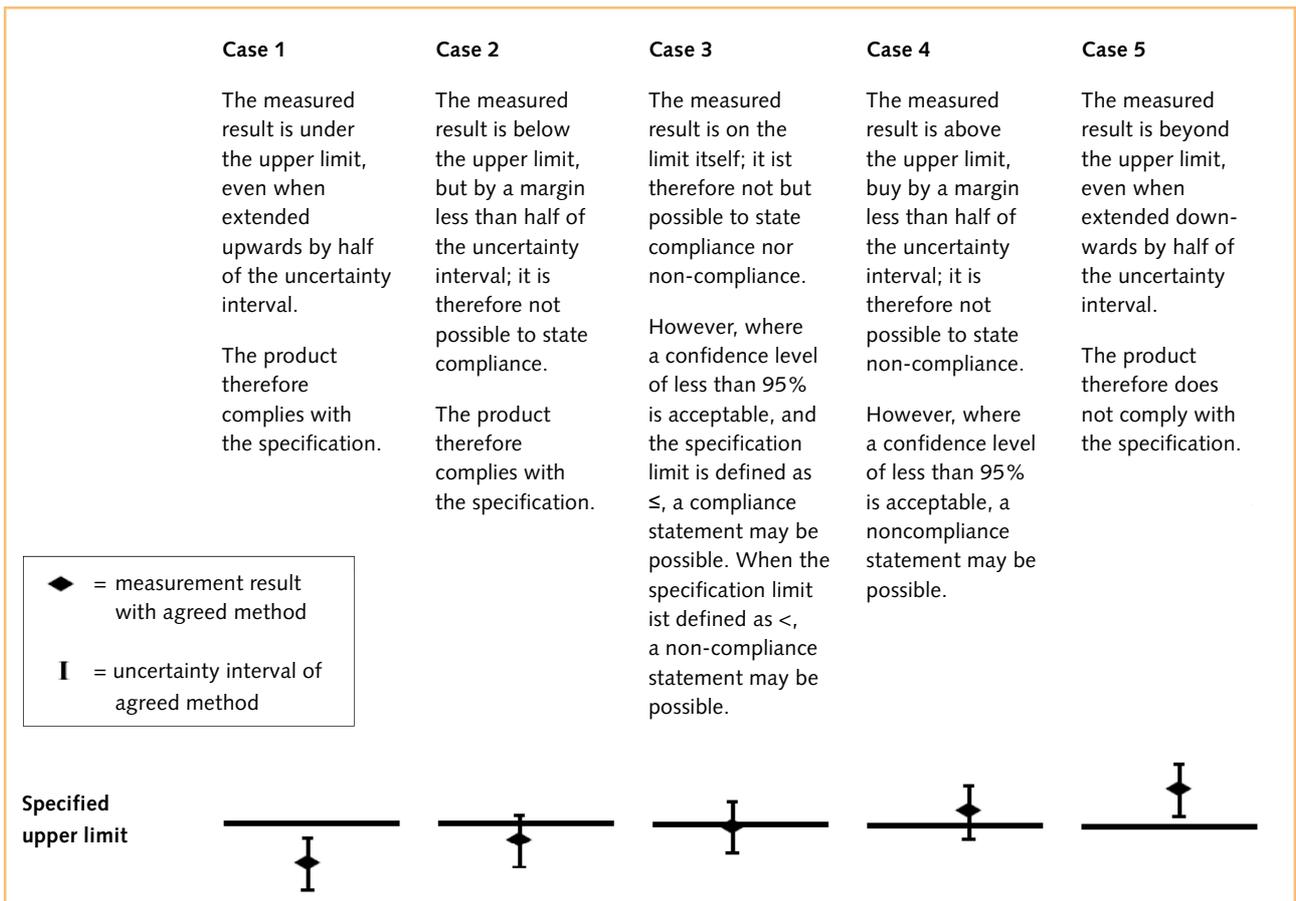


Fig. 1 Interpretation der Konformität von Messergebnissen mit oberen Grenzen, wenn die MUS bei der Festlegung der Grenze nicht berücksichtigt wurde (Appendix A des Leitfadens ILAC-G8 [15])

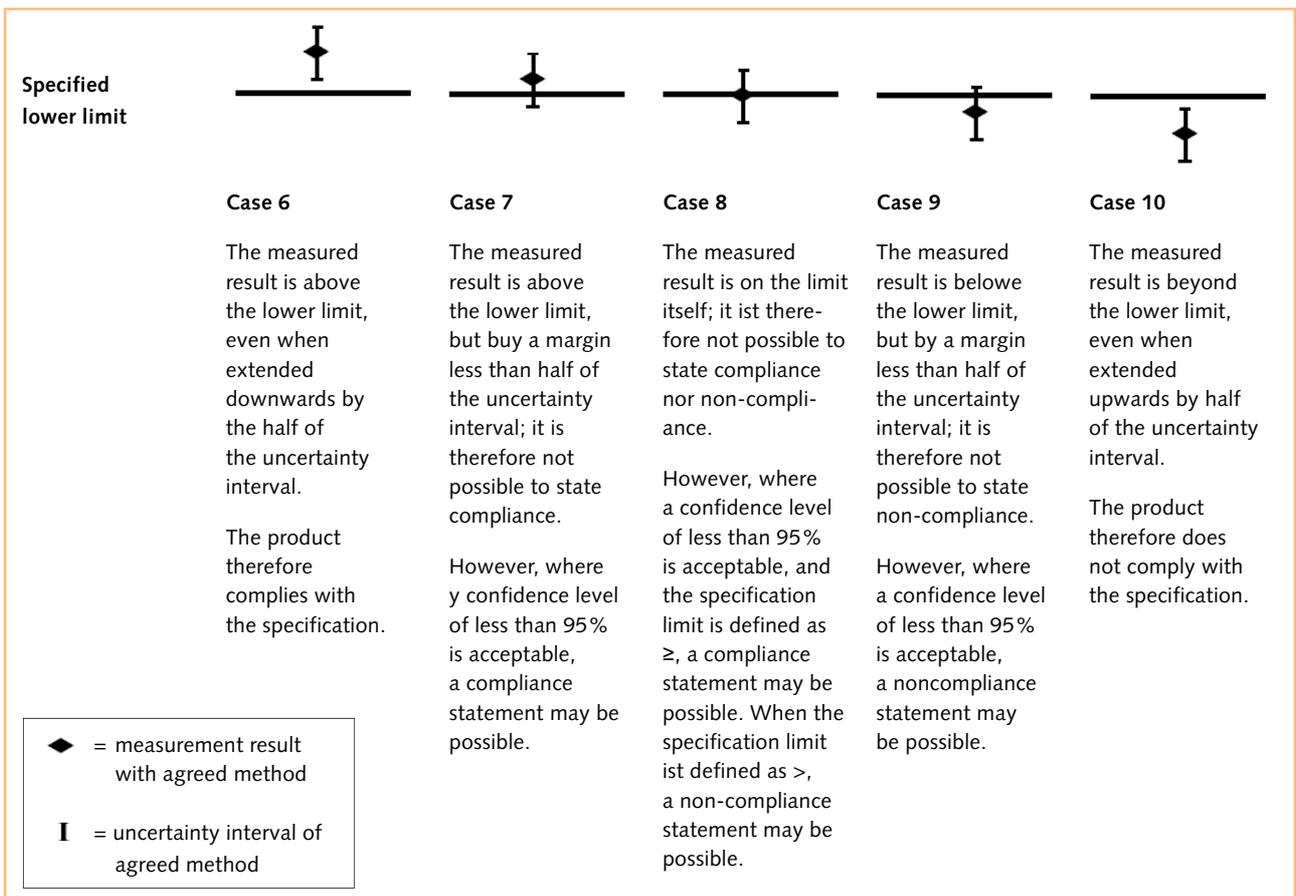


Fig. 2 Interpretation der Konformität von Messergebnissen mit unteren Grenzen, wenn die MUS bei der Festlegung der Grenze nicht berücksichtigt wurde (Appendix A des Leitfadens ILAC-G8 [15])

## Referenzen

- 1 Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, first edition, 1993, corrected and reprinted 1995, International Organization for Standardization, Genf, 1995
- 2 SN EN ISO/IEC 17025: 1999 Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien, Ausgabe 2000-05, SNV, Winterthur, 2000
- 3 Ellison S.L.R., Rösslein M. Williams A., (Hrsg.), Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, EURACHEM/CITAC Guide, 2nd Ed., ISBN 0 948926 15 5, 2000 (<http://www.measurementuncertainty.org/mu/QUAM2000-1.pdf>), deutsch: Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen ([http://www.eurolab-d.bam.de/eurachem\\_dokumente/Ermittlung der Messunsicherheit bei analytischen Messungen,.pdf](http://www.eurolab-d.bam.de/eurachem_dokumente/Ermittlung_der_Messunsicherheit_bei_analytischen_Messungen,.pdf))
- 4 Feller U., Was versteht man unter einem Messergebnis?, metINFO, 9 (1)13-15 (2002)
- 5 Falbe J., Regitz M. (Hrsg.), Römpp Chemielexikon, Bd. 4, 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1991
- 6 SN ENV 13005:1999 (Vornorm) Leitfaden zur Angabe der Unsicherheit beim Messen, Ausgabe 2000-07, SNV, Winterthur, 2000
- 7a ISO 5725-1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: General principles and definitions. International Organization for Standardization, Genf, 1994
- 7b ISO 5725-2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. International Organization for Standardization, Genf, 1994
- 7c ISO 5725-3:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method. International Organization for Standardization, Genf, 1994
- 7d ISO 5725-4:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 4: Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method. International Organization for Standardization, Genf, 1994
- 7e ISO 5725-5:1998 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 5: Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method. International Organization for Standardization, Genf, 1994
- 7f ISO 5725-6:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 6: Use in practice of accuracy values. International Organization for Standardization, Genf, 1994
- 8 Feller U., Rückverfolgbarkeit und Messunsicherheit: Schlüssel zum Vergleich von Messresultaten, SAS Forum 2/2000, 13-16 (2000)
- 9 Albrecht et al., Leitfaden zur Validierung chemisch-physikalischer Prüfverfahren und zur Abschätzung der Messunsicherheit, Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, 95, 199-222 (2004); Schweiz. Lebensmittelbuch Kapitel 60C (2004), [http://www.bag.admin.ch/slmb/info/aktuell/d/60C\\_Validierung%20und%20Messunsicherheit.pdf](http://www.bag.admin.ch/slmb/info/aktuell/d/60C_Validierung%20und%20Messunsicherheit.pdf); [http://www.sas.ch/de/daten/seko/324d\\_seko\\_chemie.pdf](http://www.sas.ch/de/daten/seko/324d_seko_chemie.pdf)
- 10 Grabe M., Neue Formalismen zum Schätzen von Messunsicherheiten – Ein Beitrag zum Verknüpfen und Fortpflanzen von Messfehlern, Technisches Messen, 69(3), 142-150 (2002)
- 11 Rösslein M., Messunsicherheit in der Analytischen Chemie - Eine Einführung mit Beispielen, Workshop 3. Auflage, 1999
- 12 ISO/TS 21748:2004 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. International Organization for Standardization, Genf, 2004
- 13 Peeler J. T., Horwitz W., Albert R., Precision parameters of standard methods of analysis for dairy products, J. Ass. Off. Anal. Chem., 72(5), 784-806 (1989)
- 13a Verordnung (EG) Nr. 213/2001 der Kommission vom 9. Januar 2001 mit Durchführungsbestimmungen zur Verordnung (EG) Nr. 1255/1999 hinsichtlich der Methoden für die Analyse und Qualitätsbewertung von Milch und Milcherzeugnissen sowie zur Änderung der Verordnungen (EG) Nr. 2771/1999 und (EG) Nr. 2799/1999 ([http://europa.eu.int/eur-lex/pri/de/oj/dat/2001/l\\_037/l\\_03720010207de00010099.pdf](http://europa.eu.int/eur-lex/pri/de/oj/dat/2001/l_037/l_03720010207de00010099.pdf))

- 14 Rösslein M., Messunsicherheit in der Analytischen Chemie - Eine Einführung mit Beispielen, Workshop 3. Auflage, Anhang C, 1999
- 15 ILAC-G8:1996 Guidelines on Assessment and Reporting of Compliance with Specification, International Laboratory Accreditation Cooperation, 1996
- 16 EA Guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing (2003) (<http://www.european-accreditation.org/pdf/EA-4-16rev00.pdf>)
- 17 EUROLAB, Measurement Uncertainty in testing. A short introduction on how to characterise accuracy and reliability of results including a list of useful references Technical report No.1/2002 (2002) ([http://www.eurolab-sverige.org/pdf/EL\\_11-01\\_02\\_706.pdf](http://www.eurolab-sverige.org/pdf/EL_11-01_02_706.pdf))
- 18 ILAC-G17:2002 Introducing the Concept of Uncertainty of Measurement in Testing in Association with the Application of the Standard ISO/IEC 17025 (<http://www.ilac.org/downloads/Ilac-g17.pdf>)
- 19 DAR-4-INF-09: Vorstellung eines Konzepts zur Messunsicherheit im Prüfwesen in Verbindung mit der Anwendung der ISO/IEC 17025 (Übersetzung von ILAC-G17:2000) ([http://www.dar.bam.de/pdf/dar\\_4\\_inf\\_09.pdf](http://www.dar.bam.de/pdf/dar_4_inf_09.pdf))
- 20 APLAC TC 005 Interpretation and Guidance on the estimation of uncertainty of measurement in testing (2004) ([http://www.aplac.org/documents/web\\_docs/tc\\_005.pdf](http://www.aplac.org/documents/web_docs/tc_005.pdf))
- 21 IDF 1D:1996 Milk - Determination of fat content Röse Gottlieb - Gravimetric method (Reference method), International Dairy Federation, Brüssel, 1996
- 22 SLMB 1/4.1 Bestimmung des Fettgehaltes nach Röse-Gottlieb (Referenzmethode), gravimetrisch, Schweiz. Lebensmittelbuch, 1999
- 23 SLMB 1/4.2 Bestimmung des Fettgehaltes nach Gerber butyrometrisch, Schweiz. Lebensmittelbuch, 1999
- 24 SLMB 3/4 Fett-Bestimmung butyrometrisch, nach Gerber-Roeder-Liebefeld, Schweiz. Lebensmittelbuch, 2002
- 25 SLMB 3/5 Fett-Bestimmung gravimetrisch, nach Röse-Gottlieb, Schweiz. Lebensmittelbuch, 2002
- 26 IDF 16C:1987 (confirmed 1993) Cream. Determination of Fat content (Röse-Gottlieb reference method), International Dairy Federation, Brüssel, 1993
- 27 SLMB 5/3.2 Bestimmung des Gesamtfettes mittels Extraktion, gravimetrisch, nach Schmid-Bondzynski-Ratzlaff (Norme FIL Internationale 5B:1986), Schweiz. Lebensmittelbuch, 2000
- 28 ISO 1735:2004 / IDF 5:2004 Cheese and processed cheese products - Determination of fat content - Gravimetric method (Reference method) International Organization for Standardization, Genf, 2004
- 29 SLMB 5/3.1 Bestimmung des Gesamtfettes butyrometrisch nach Gerber - van Gulik (Norme FIL Internationale 152: 1991), Schweiz. Lebensmittelbuch, 2000
- 30 ISO 8968-3:2004 / IDF 20-3:2004 Milk - Determination of nitrogen content - Part 3: Block-digestion method (Semi-micro rapid routine method). International Organization for Standardization, Genf, 2004
- 31 SLMB 1/5.1 Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl, Schweiz. Lebensmittelbuch, 1999
- 32 Boehringer Mannheim Biochemica. Methoden der enzymatischen BioAnalytik und Lebensmittelanalytik, Mannheim, 1995
- 33 ISO 5764:2002 Milk - Determination of freezing point - Thermistor cryoscope method (Reference method), International Organization for Standardization, Genf, 2002
- 34 SLMB 1/2.2 Bestimmung des Gefrierpunktes. Thermistor-Kryoskop-Methode, Schweiz. Lebensmittelbuch, 1999
- 35 ISO 14637:2004 Milk - Determination of urea content - Enzymatic method using difference in pH (Reference method)
- 36 IDF 88:2004 Cheese and processed cheese products - Determination of chloride content (Potentiometric titration method), International Dairy Federation, Brüssel, 1988
- 37 ISO 5534:2004 / IDF 4:2004 Cheese and processed cheese - Determination of the total solids content (Reference method), International Organization for Standardization, Genf, 2004

- 38 SLMB 5/2.1 Bestimmung der Trockenmasse bzw. des Trocknungsverlustes Schnellmethode, gravimetrisch, Schweiz. Lebensmittelbuch, 2000
- 39 SLMB 3/3 Bestimmung der Trockensubstanz, Schweiz. Lebensmittelbuch, 2002
- 40 IDF 21B:1987 Milk, cream and evaporated milk. Determination of Total solids content (reference method), International Dairy Federation, 1987
- 41 IDF 148A:1995 Milk - Enumeration of somatic cells, International Dairy Federation, 1995
- 42 IDF 141C:2000 Whole milk Determination of milkfat, protein and lactose content (guidance for the operation of mid-infrared instruments), International Dairy Federation, 2000
- 43 Foss A/S, Technische Spezifikationen zum MilkoScan 4000
- 44 Foss A/S, Technische Spezifikationen zum MilkoScan FT 120
- 45 Foss A/S, Technische Spezifikationen zum MilkoScan FT 6000
- 46 DeltaInstruments, Technische Spezifikationen zum Lactoscope C3/C4
- 47 Foss A/S, MilkoScan FT 120 Application Note No. 98 Enhanced Calibration for Cream. P/N 492348, 1996
- 48 SLMB 1/4.3 Bestimmung des Milchfettes (des Proteins und der Lactose) mittels Infrarot-Absorptionsspektrometrie nach FIL - IDF Nr. 141 B (1996), modifiziert von Swiss Dairy Food AG, Zürich, Schweiz. Lebensmittelbuch, 1999
- 49 Buchberger J., Klostermeyer H., Zur Ermittlung des Gefrierpunktes von Milch mit dem Gerät «System 4000 MilkoScan» der Firma N. Foss Electric AS GmbH, dmz, 116, 1164-1178 (1995)