

# Messunsicherheit der Spektralanalytik von Aluminiumlegierungen

Hubrig, J. (1)

**Jedes Ergebnis einer analytischen Untersuchung ist mit einem Messfehler behaftet. Diese Streuung um den wahren Messwert wird als Messunsicherheit bezeichnet. Die Kenntnis der Messunsicherheit erlaubt eine Aussage über die Güte eines Messergebnisses. Daher ist die Kenntnis der Messunsicherheit, als essentielle Verfahrenskenngröße, auch in der für Labors allgemein gültigen Norm DIN EN ISO 17025 gefordert [1].**

**E**in Großteil der aluminiumerzeugenden oder -verarbeitenden Betriebe ist zudem ein Zulieferer für die Automobilindustrie. Im Automotive Bereich findet die IATF 16949 [2] Gültigkeit. Darin ist die Durchführung von Messsystemanalysen (MSA) [3] beschrieben. Eine MSA ist originär für metrologische Messungen konzipiert. Da bei chemischen Analysen zumeist ein Teil der Probe verändert oder zerstört wird, ist eine klassische MSA nicht anwendbar [4]. Als Alternative wird die Bestimmung der Messunsicherheit nach GUM aufgeführt [5]. Der Ansatz des „guide to the expression of uncertainty in measurement“ ist die Ermittlung aller einzelnen Einflussfaktoren um diese zu dem Gesamtbetrag der Messunsicherheit zusammenzufassen [6]. Vorteil dieses Ansatzes ist die vollständige Kenntnis aller Unsicherheitseinflüsse. Der Nachteil liegt darin, dass der Ansatz nur auf überschaubare Messsysteme anwendbar ist. Für Messsysteme mit sehr vielfältigen Einflussfaktoren bietet der Nordtest einen alternativen Ansatz [7]. Bei diesem Verfahren wird die Gesamtheit der zufälligen und systematischen Fehler betrachtet und daraus eine Abschätzung der Messunsicherheit vorgenommen.

## Aktueller Stand

Die TRIMET Aluminium SE beschäftigt sich im Rahmen des Gesamtverbandes der Aluminiumindustrie (GDA) seit einigen Jahren mit dem Thema der Messunsicherheit von Analyseergebnissen in der Funkenspektrometrie. Die ersten Ansätze beschäftigten sich mit der Aufstellung von

Messsystemanalysen. Um die Grenzen der MSA zu umgehen, wurden Berechnungen nach GUM und Nordtest durchgeführt. Da in der Aluminiumindustrie hauptsächlich Funkenemissionsspektrometer zum Einsatz kommen und es eine große Anzahl an (analytisch) nicht vergleichbaren Legierungen bzw. Werkstoffen gibt, stellt der Nordtest den einzig erfolgversprechenden Ansatz zur Abschätzung der Messunsicherheit dar. Der Arbeitskreis Analysetechnik des GDA entwickelte auf Grundlage dieser Erkenntnisse eine MS-Excel basierte Berechnungsvorlage [8]. Diese soll als Basis für den gemeinsamen und vergleichbaren Einstieg in die Berechnung der Messunsicherheit dienen [9].

Im Zuge der Validierung der genannten Berechnungsvorlage, kamen einige Limitierungen zum Tragen. Die zu handhabende Datenmenge ist (bei Betrachtung aller Elemente und Werkstoffe) manuell

nicht mehr zu erfassen [10]. Weiterhin entstehen Schwierigkeiten hinsichtlich der Datenhaltung und damit auch der benötigten Revisionsicherheit.

In Zusammenarbeit mit der Firma pdv-Software entsteht zurzeit ein Projekt zur Software- und Datenbankgestützten Berechnung der Messunsicherheit auf Grundlage der Veröffentlichungen des GDA [11]. Ziel ist es, die Berechnungsgrundlage des Nordtest mit den Möglichkeiten eines Big Data Ansatzes zu kombinieren. Die benötigten Daten sollen dabei automatisiert verarbeitet werden.

## Zielsetzung

Zur Berechnung der Messunsicherheit nach Nordtest werden die Unsicherheitsbeiträge aus zufälligem und systematischem Fehler betrachtet. Für die industrielle Analytik von Aluminiumproben ergibt sich der zufällige Fehler aus der Messung von Proben aus dem Produktionsprozess; der Beitrag des systematischen Fehlers leitet sich aus dem Vergleich mit zertifizierten Normalen (Referenzmaterial, Ringversuche) ab. Der mathematische Ansatz zur Berechnung dieser kombinierten Standardunsicherheit ergibt sich aus Formel Nr. 1.

Kombinierte Standardunsicherheit

$$u_c = \sqrt{u_{RW}^2 + u_{bias}^2} \quad (1)$$

$u_{RW}$  - Unsicherheitsbeitrag aus Produktionsproben

$u_{bias}$  - Unsicherheitsbeitrag aus Referenzmaterial (Ringversuche/ zert. Referenzmaterial)

| Werkstoff   | Analytiker | Parameter | Gesamtblwert (DPR) | Intervall (LDPR) | Konfidenzraum (%) | k-Faktor |
|-------------|------------|-----------|--------------------|------------------|-------------------|----------|
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Al        | 0.1098             | 0.0061           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Fe        | 0.1138             | 0.0034           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Cu        | 0.4988             | 0.0069           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Mn        | 0.0409             | 0.0029           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Mg        | 0.3743             | 0.0040           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Cr        | 0.0026             | 0.0009           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Ni        | 0.0153             | 0.0028           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Zn        | 0.0717             | 0.0023           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | B         | 0.0001             | 0.0004           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Si        | 0.0001             | 0.0002           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | B         | 0.0000             | 0.0001           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Si        | 0.0006             | 0.0017           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Ca        | 0.0004             | 0.0002           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Co        | 0.0001             | 0.0003           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Co        | 0.0004             | 0.0008           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Hg        | 0.0004             | 0.0007           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Sn        | 0.0114             | 0.0006           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Pb        | 0.0000             | 0.0001           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Li        | 0.0000             | 0.0001           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Na        | 0.0001             | 0.0001           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | P         | 0.0007             | 0.0003           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | S         | 0.0020             | 0.0014           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Sb        | 0.0005             | 0.0014           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Se        | 0.0008             | 0.0005           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Sr        | 0.0024             | 0.0001           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | V         | 0.0001             | 0.0001           | 95                | 2        |
| AL27MgCu0.5 | TRIMET     | Zr        | 0.0012             | 0.0005           | 95                | 2        |

Bild 1: Der Oberflächenentwurf deutet die Ansicht einer Referenzmaterialienverwaltung an.

| GDA  |                           | GESAMTVERBAND DER ALUMINIUMINDUSTRIE e.V. |                           | Abschätzung der Messunsicherheit |  | pdv software |  |  |
|--|---------------------------|---|---------------------------|----------------------------------|--|--------------|--|--|
| Element  | Si                        | Si  |                           |                                  |  |              |  |  |
| Konzentrationsbereich                                    |                           |   |                           |                                  |  |              |  |  |
| Berechnungsart   | absolute Messunsicherheit |   | relative Messunsicherheit |                                  |  |              |  |  |
| Unsicherheit aus Referenzmaterial                        | 0,09064                   | 0,88%                                     |                           |                                  |  |              |  |  |
| Unsicherheit aus Ringversuchsprobe                       | 0,09064                   | 0,88%                                     |                           |                                  |  |              |  |  |
| Unsicherheit aus Produktionsproben                       | 0,10002                   | 0,94%                                     |                           |                                  |  |              |  |  |
| kombinierte Messunsicherheit                             | 0,13498                   | 1,29%                                     |                           |                                  |  |              |  |  |
| <b>erw. Messunsicherheit</b>                             | <b>0,26997</b>            | <b>2,58%</b>                              |                           |                                  |  |              |  |  |
| <b>Referenzprobe (ZRM) 412/08 (Alcan) 412/08 (Alcan)</b> |                           |   |                           |                                  |  |              |  |  |
| zertifizierter Wert                                      | 10,26                     | 10,26                                     |                           |                                  |  |              |  |  |
| Interval (+/-)   | 0,17                      | 0,17                                      |                           |                                  |  |              |  |  |
| Konfidenzniveau  | 0,95                      | 0,95                                      |                           |                                  |  |              |  |  |
| Labormittelwert  | 10%                       | 10%                                       |                           |                                  |  |              |  |  |
| Standardabweichung                                       | 0,0528                    | 0,0528                                    |                           |                                  |  |              |  |  |
| <b>Ringversuchsprobe 412/08 (Alcan) 412/08 (Alcan)</b>   |                           |   |                           |                                  |  |              |  |  |
| zertifizierter Wert                                      | 10,26                     | 10,26                                     |                           |                                  |  |              |  |  |
| Interval (+/-)   | 0,17                      | 0,17                                      |                           |                                  |  |              |  |  |
| Konfidenzniveau  | 0,95                      | 0,95                                      |                           |                                  |  |              |  |  |
| Labormittelwert  | 10%                       | 10%                                       |                           |                                  |  |              |  |  |
| Standardabweichung                                       | 0,0528                    | 0,0528                                    |                           |                                  |  |              |  |  |
| <b>Produktionsprobe</b>                                  |                           |   |                           |                                  |  |              |  |  |
| Standardabweichung (k=2)                                 | 0,0887                    | 0,0887                                    |                           |                                  |  |              |  |  |
| Gesamtmittelwert   | 10,652335                 | 10,652335                                 |                           |                                  |  |              |  |  |
| Spannweite   | 0,100023                  | 0,100023                                  |                           |                                  |  |              |  |  |
| rel. Spannweite = rel. Unsicherheit                      | 0,94%                     | 0,94%                                     |                           |                                  |  |              |  |  |

**Bild 2: Revisionsssicheres Reporting soll durch vordefinierte, validierte Ergebnisberichte sichergestellt werden und somit Forderungen aus Zertifizierung und Auditwesen erfüllen.**

Erweiterte Unsicherheit

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

U - erweiterte Unsicherheit

k - Erweiterungsfaktor

Mit den Faktor k kann die erweiterte Unsicherheit ermittelt werden (Formel Nr. 2). Üblicherweise wird mit einem Faktor von zwei, für ein Vertrauensintervall von 95 %, gerechnet. Dieser Wert bezeichnet die Wahrscheinlichkeit, mit der der gemessene Wert innerhalb des Intervalls der erweiterten Unsicherheit liegt.

Für die Betrachtung des zufälligen Fehlers eines produzierenden Prozesses ist es nicht ausreichend, nur die Einflussgrößen des Messgerätes zu kennen, welches den Messwert ermittelt. Ein erheblicher Unsicherheitsbeitrag kann aus dem Prozess selbst resultieren. Zwar können analytischen Werte aus produzierte Chargen innerhalb einer Spezifikation streuen oder volatile Elemente während des Produktionsprozesses schwinden, ohne dass dies ein Beitrag zur Messunsicherheit ist. Jedoch haben zum Beispiel eine inhomogene oder

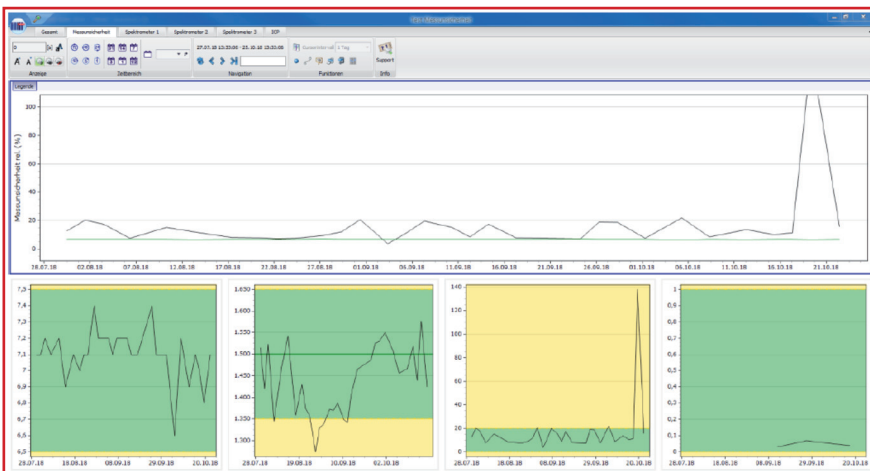
verunreinigte Schmelze, sowie Fehler bei der Probenahme Einfluss auf die Qualität des Analysenergebnisses. Daher berechnet sich der zufällige Fehler aus der Spannweite der Messungen einer Produktionsprobe. Eine automatische Datenübertragung der Analysenergebnisse bietet die Möglichkeit der kontinuierlichen Berechnung dieser Einflussgröße.

Um den systematischen Fehler berechnen zu können, sind die statistischen und gemessenen Daten von zertifizierten Referenzmaterialien und/oder Ringversuchen erforderlich. Für eine Softwarelösung bedingt dies die Entwicklung einer Referenzmaterialienverwaltung. So kann sichergestellt werden, dass für jeden zu betrachtenden Werkstoff das passende Referenzmaterial zugewiesen werden kann. Zudem wird sehr einfach ersichtlich, ob vorhandene Referenzmaterialien für bestimmte Werkstoffe anwendbar sind. Dies kann, sofern eine dahingehende Anforderung besteht, den Nachweis der Prüfmittelfähigkeit unterstützen.

Kombiniert man beide Unsicherheitsbeiträge, ist eine Aussage über das Prüfsystem im Ganzen möglich. Aktuelle Softwarelösungen bieten leicht handhabbare Systeme zur Datenauswertung und Visualisierung. Ein Ansatz ist, die Messunsicherheit über einen Zeitverlauf darzustellen. Erfolgt zusätzlich eine Selektion hinsichtlich mitgeführter Produktionsdaten, können graphische Darstellungen dazu genutzt werden, Unterschiede einzelner Produktionslinien, Arbeitsweisen verschiedener Schichten, oder ähnliches zu erkennen.

**Ausblick**

Zum Einstieg in die automatisierte Berechnung der Messunsicherheit soll im ersten Schritt eine „Lite“-Version entstehen. Zielgruppe ist dabei der Anwender direkt am Spektrometer. Als Datenbank wird eine Einzelplatzversion einer (kostenfreien) open-source SQ-Lite-Datenbank zugrunde liegen. Dies ermöglicht eine einfache Installation ohne Bereitstellung einer Server-Infrastruktur. Die Nutzung am Arbeitsplatz- bzw. Spektrometer-PC soll ebenfalls die Datenübertragung von definierten Datenformaten zwischen Messgerät und Software unterstützen. Der Fokus der „Lite“-Version liegt auf der einfachen Handhabung, d.h. wenig IT-Ressourcen, geringer Schulungsaufwand, hohe Usability.



**Bild 3: Eine Live-Visualisierung kann Außerkontrollsituationen darstellen. Definierte Grenzwerte unterstützen das Ergreifen von Maßnahmen.**



**Bild 4:** Die Darstellung von verdichteten Datenreihen erleichtert das Erkennen von Langzeittrends.

Aufbauend auf der „Lite“-Version wird eine „Professional“-Version in die Konzeptionsphase gehen. Die ersten Ansätze sehen eine Basis auf MS-SQL-Server und damit eine Mehrbenutzeranwendung vor. Zielgruppe sind neben dem Anwender am Spektrometer auch Nutzer aus Qualitätsmanagement und Labor. Funktionalitäten wie Kopplung zu Laborinformationssystemen, Anbindung mehrerer Messgeräte, Verwaltung mehrerer Standorte oder ein automatisierbares Berichtswesen sollen zum Standard gehören.

**Fazit**

Durch die Erstellung und Validierung einer Excel basierten Berechnungsvorlage hat

der GDA eine Grundlage zur Berechnung der Messunsicherheit für Anwender der Funkenemissionsspektrometrie erstellt. Mit der Entwicklung einer reversionssicheren, automatisierbaren Softwarelösung soll nun ein unabhängiger Branchenstandard geschaffen werden, welcher nicht nur die Normforderungen erfüllt, sondern sich auch an den Anforderungen der Industrieunternehmen orientiert.

**Literatur**

- [1] DIN EN ISO 17025:2018
- [2] IATF 16949:2016
- [3] Measurement System Analysis - Reference Manual 4th Edition, 2010
- [4] E. Dietrich, A. Schulze; Eignungsnachweis von Prüfprozessen, 2017
- [5] Bosch - Qualitätsmanagement in der Bosch-Gruppe, Heft 10 Fähigkeit von Mess- und Prüfprozessen, 2010
- [6] GUM - Guide to the expression of uncertainty in measurement, 2008
- [7] Nordtest TR 537 ed. 3.1, 2012
- [8] GDA - Abschätzung der Messunsicherheit in der Funkenemissionsspektrometrie, 2018
- [9] GDA - Leitfaden zur Abschätzung der Messunsicherheit in der Funkenemissionsspektrometrie, 2018
- [10] GDMB - J. Hubrig, Messunsicherheit - Anforderungen der Aluminiumindustrie, 2018
- [11] pdv-Software Whitepaper GDA-mus3, 2019

(1) Jan Hubrig, TRIMET Aluminium SE