

Lehrveranstaltung
Partikelmesstechnik

Folien zur Vorlesung

NUR ZUM PERSÖNLICHEN GEBRAUCH!

PD Dr.-Ing. habil. Frank Babick, 1. April 2024

6. Messunsicherheit bei der Partikelgrößenanalyse

Lernziele zu Kapitel 6

- Wissen:
 - Metrologische Grundbegriffe
 - Quantifizierung von Messunsicherheiten und grafische Darstellung
 - Fehlerfortpflanzung bei der Umrechnung von Partikelgrößenverteilungen
 - Vorgehen zur Ermittlung der Messunsicherheit eines Messgerätes
- Verständnis:
 - Quellen für Messfehler und -unsicherheiten in der Partikelmesstechnik
 - Interpretation von Messunsicherheiten

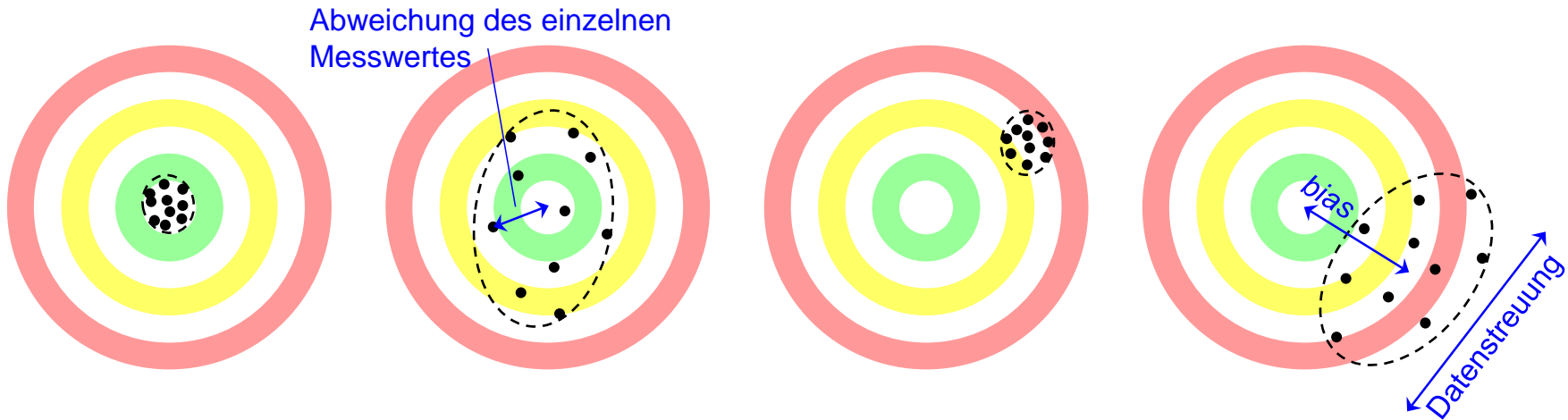
6.1 Messunsicherheit bei der Partikelgrößenanalyse

– *Metrologische Grundbegriffe* –

Grundbegriffe zur Fehlerrechnung

- wahrer Wert x_{true}
- richtiger Wert für eine Referenzprobe:
(bei Kalibrierung/Geräteprüfung) x_{right}
- Messwert: x_{meas}
- absolute Messabweichung: $F = x_{\text{meas}} - x_{\text{true}}$
- relative Messabweichung: $f = x_{\text{meas}} / x_{\text{true}} - 1$
- Art einer Messabweichung:
 - systematisch → unrichtige Messung
 - zufällig → unsichere/unpräzise Messung
- Fehlergrenzen:
 - kennzeichnen den garantierten Bereich für den richtigen Wert der Messgröße

Präzision und Richtigkeit



Präzision: hoch
Richtigkeit: hoch
Genauigkeit: gut

Präzision: gering
Richtigkeit: hoch
Genauigkeit: schlecht

Präzision: hoch
Richtigkeit: niedrig
Genauigkeit: schlecht

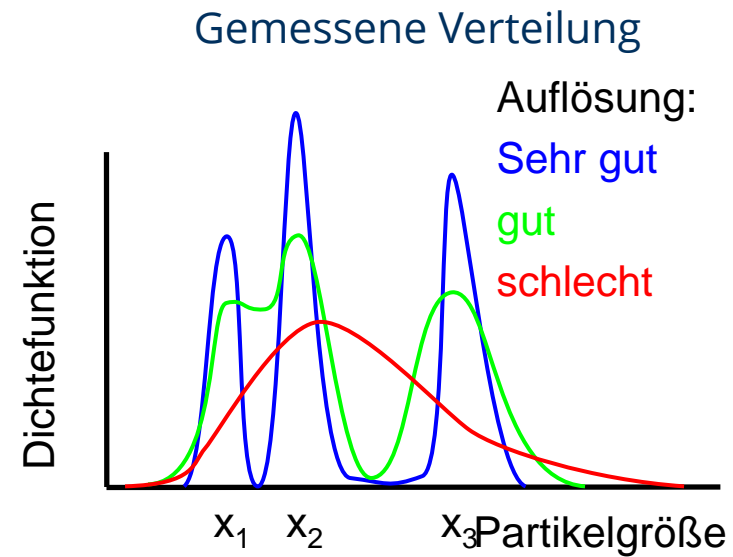
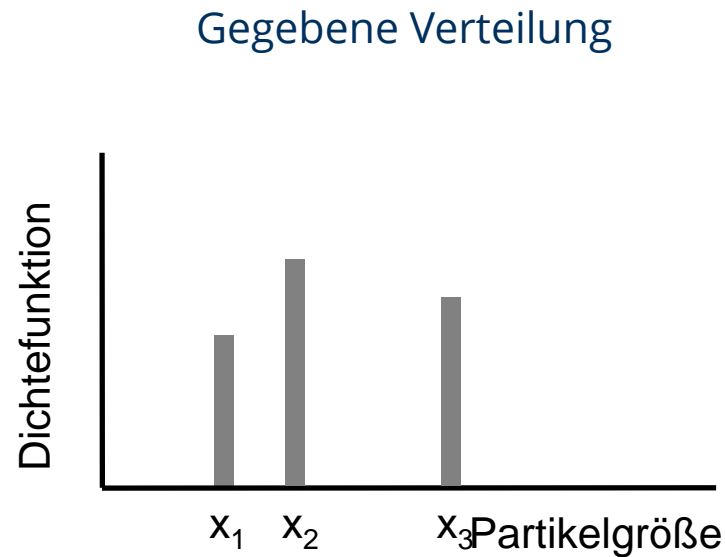
Präzision: gering
Richtigkeit: niedrig
Genauigkeit: schlecht

- Präzision bezieht sich auf Datenstreuung
- Richtigkeit bezieht sich auf systematische Abweichung
- Genauigkeit bewertet Präzision und Richtigkeit

Grade der Präzision

- Wiederholbarkeit:
 - Datenstreuung bei Messung einer Analysenprobe unter sogenannten Wiederholbarkeitsbedingungen
 - d.h. Messungen einer Analysenprobe in kurzen zeitlichen Abständen, im gleichen Labor, mit dem gleichen Gerät, bei den gleichen Messbedingungen vom gleichen Bearbeiter
- Reproduzierbarkeit:
 - Datenstreuung bei Messungen an unterschiedlichen Analysenproben, in verschiedenen Laboren, an verschiedenen Messgeräten unter verschiedenen Messbedingungen, ohne zeitliche Nähe von unterschiedlichen Bearbeitern
- Laborpräzision (engl.: *intermediate precision*):
 - innerhalb eines Labores Messungen an unterschiedlichen Analysenproben und/oder an unterschiedlichen Tagen und/oder unterschiedlichen Geräten und/oder unterschiedlichen Bearbeitern
 - d.h. Wiederholbarkeitsbedingungen werden nicht vollständig erfüllt (Anzahl und Art der variierten Bedingungen müssen spezifiziert werden)
 - Variation von vier Bedingungen → Schätzung der Reproduzierbarkeit

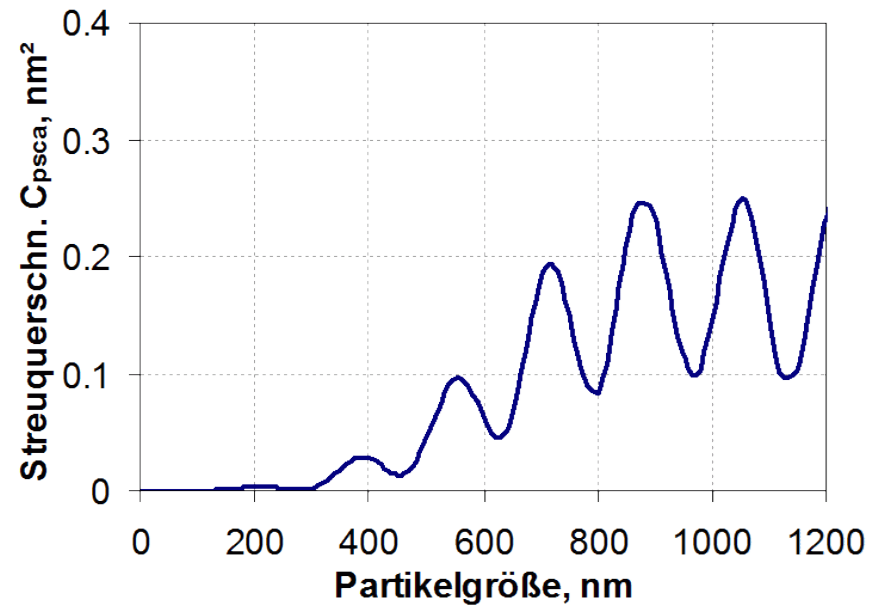
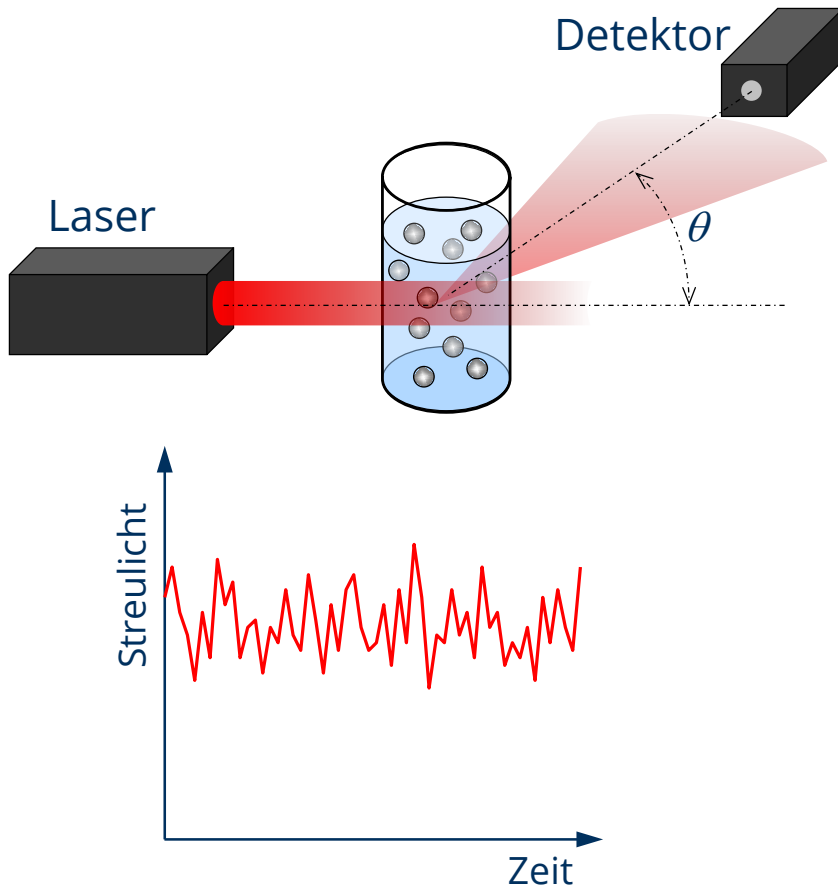
Auflösung



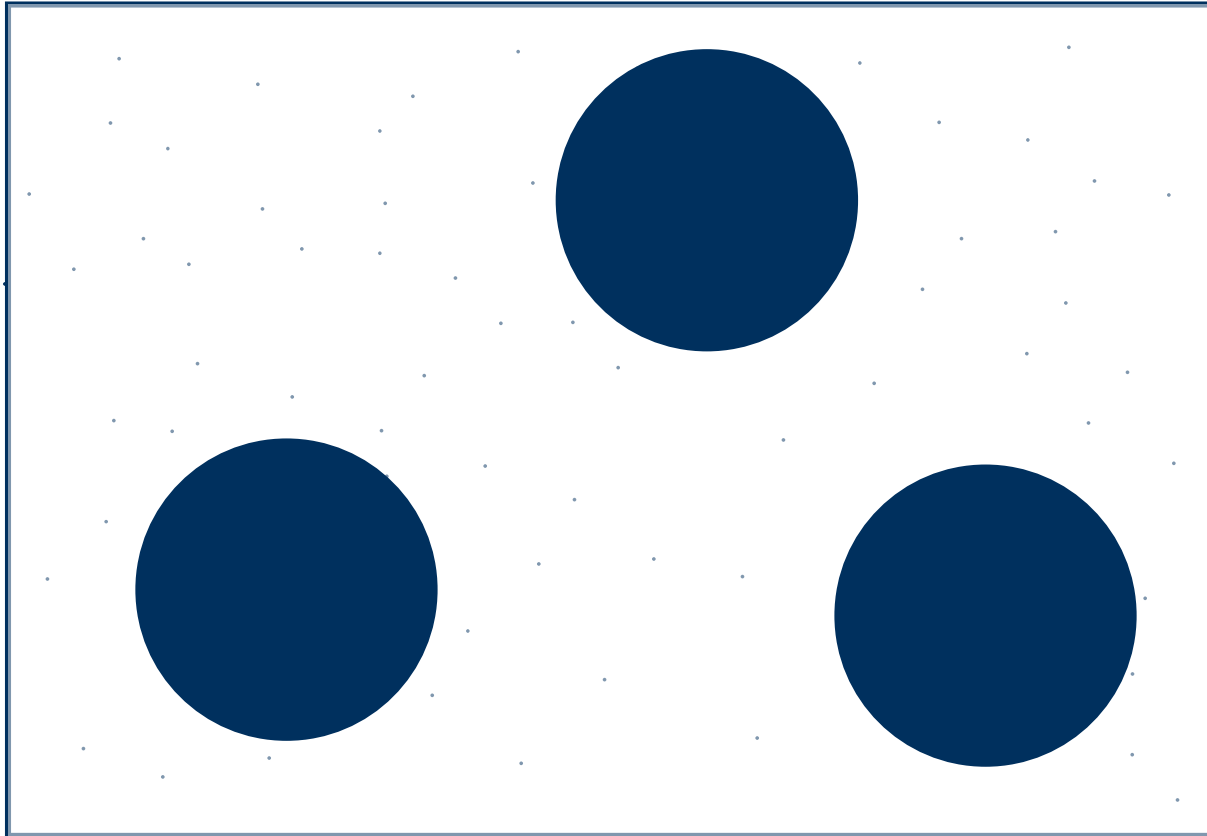
- Auflösung: Grad der Unterscheidbarkeit von Feinheiten der Partikelgrößenverteilung
- ¡Man kann nie alle Details einer Verteilung auflösen!
- resultiert aus Physik und technischer Umsetzung des Messprinzips:
z.B. Pixelauflösung bei Bildanalyse, begrenzte Auswahl an Siebgrößen, begrenzte Zeit- oder Frequenzauflösung; aber auch aufgrund von Messunsicherheiten

Dynamische Lichtstreuung

Messprinzip und Größenabhängigkeit des Messsignals



Sensitivität für polydisperse Systeme - Illustration



Statistische Verteilungsfunktionen

- Normalverteilung (Gauß-Verteilung)
 - Verteilungen von Variablen, die durch additive Überlagerung einer großen Zahl von unabhängigen Einflüssen entstehen (zentraler Grenzwertsatz)
 - betrifft u.a. zufällige Messwertabweichungen, Brownschen Molekularbewegung
- t-Verteilung (STUDENT-t-Verteilung)
 - Verteilung des standardisierten Schätzwertes für unbekannte Merkmalsstreuung in der Grundgesamtheit und endlicher Anzahl an Versuchsdaten
 - Konfidenzintervall für den Mittelwert der Grundgesamtheit
- chi-Quadrat-Verteilung (χ^2 -Verteilung)
 - Verteilung der summierten Quadrate von standardnormalvert. Zufallsgrößen
 - Konfidenzintervall für die Varianz der Grundgesamtheit
 - Prüfung auf Kompatibilität von Funktionen mit Messdaten (Chi-Quadrat-Test)
- F-Verteilung (Fisher-Verteilung, Fisher-Snedecor-Verteilung)
 - Verteilung des Quotienten aus Chi-Quadrat-verteiltern Zufallsvariablen
 - Vergleich von Stichproben (F-Test)
 - Prüfung auf Erklärungsgehalt/Signifikanz eines Modells (globaler F-Test)

6.2 Messunsicherheit bei der Partikelgrößenanalyse

– Fehlerursachen –

Fehlerquellen – vor der Messung

- Probenahme und -teilung
 - stochastische Schwankung der Zusammensetzung
 - zufällige Schwankung der Partikelzahl pro Größenklasse
 - Entmischung in Grundgesamtheit wird nicht adäquat beim Probenziehen berücksichtigt
 - Entmischung oder falsche Behandlung im Verlauf der Probenahmekette
- Probenpräparation
 - Präparation nicht entsprechend der Analysenaufgabe
(z. B. falsches Dispergiergerät, zu langes oder zu intensives Dispergieren)
 - Konditionierung nicht gemäß den Erfordernissen der Messung
(z. B. Temperatur der Messprobe hat Zielwert noch nicht erreicht)
 - Schwankungen in der Zusammensetzung der Messprobe infolge von Probenteilung während des Präparierens
 - Fehler infolge beim Verdünnen oder Einwägen

Fehlerquellen – während und nach der Messung

- Messung
 - (ungewollte Veränderung des Dispersitätszustandes)
 - falsche Kalibrierung
 - unkontrollierte Veränderungen der Messbedingungen (z. B. Temperaturdrift mit Einfluss auf die Stoffeigenschaften)
 - Fremdpartikel, Gasbläschen
 - Verschmutzung von optischen Fenstern während der Messung
 - elektronisches Rauschen, Digitalisierungsfehler
 - Aktivitäten des Laborpersonals: manuelles Auslösen, visuelles Ablesen, Zählen etc.
- Datenanalyse
 - falsches Modell
 - falsche Modellparameter (Stoffdaten)
 - Mehrdeutigkeiten infolge numerischer Algorithmen

Diskussion zur Messunsicherheit

- Ursache für Streuung der Messwerte bei wiederholten Messungen
 - zufällige Schwankung des Probenzustandes (Konzentration, Temperatur)
 - elektrisches Signalrauschen (insbesondere bei schwachen Messsignalen)
- Ursache für Datenstreuung zwischen reproduzierten Messungen
 - Probenzustand nicht vollständig reproduziert
 - ← Probenahme und Probenzubereitung
 - ← abweichende Prozessbedingungen (Druck, Drehzahl, ...)
 - spezifische Arbeitsweisen der jeweiligen Labore / Laboranten
 - ← Vorschriften zur Messung & Auswertung nicht ausreichend detailliert
- Ursache für systematischen Abweichungen vom WAHREN Wert
 - „Dejustage“ des Messgerätes (Verschmutzung, elektronischer Drift, ...)
 - falsche Vorgaben zur Datenanalyse (z.B. falsche Stoffparameter)

6.3 Messunsicherheit bei der Partikelgrößenanalyse

– *Quantitative Fehleranalyse* –

Quantifizierung der Messunsicherheit

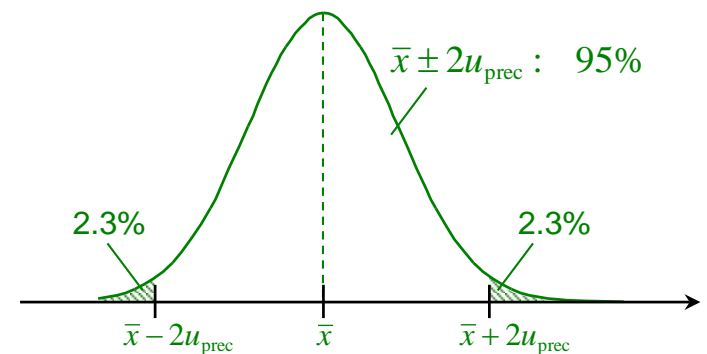
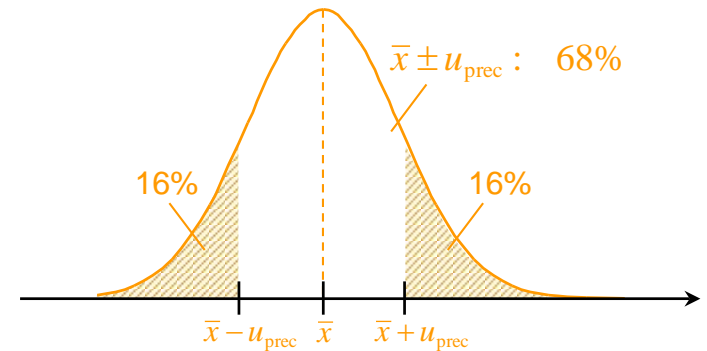
- Mittelwert für N Messwerte x_k :
$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N x_k$$
- Stichprobenstreuung
$$s^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (x_k - \bar{x})^2$$
- Standardabweichung durch WH:
$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{k=1}^N (x_k - \bar{x})^2}$$
- Messunsicherheit bzgl. Präzision
$$u_{\text{prec}} = \sqrt{\frac{s^2}{N}} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{k=1}^N (x_k - \bar{x})^2}$$
- Vertrauensbereich für richtigen Wert:
$$\bar{x} - k \cdot u_{\text{prec}} \leq x_{\text{right}} \leq \bar{x} + k \cdot u_{\text{prec}}$$

$k \cdot u_{\text{prec}}$: erweiterte Messunsicherheit

 - für große N gilt bei $k=1$ eine Konfidenz von 68,3% und bei $k=2$ eine von 95,4%
 - bei kleinen N ist k das Quantil t_{N-1} der *t-Student-Verteilung*
(z.B. 95% Konfidenz: $N=3 \rightarrow k=4,3$; $N=5 \rightarrow k=2,8$; $N=10 \rightarrow k=2,3$; $N=20 \rightarrow k=2,1$)

Aussagekraft der Standardabweichung

- zufällige Streuung der Messdaten wiederholter Messungen ist mittels Normalverteilung beschreibbar (bei hoher Anzahl von Messungen)
- deshalb wissen wir, dass eine Angabe
Mittelwert \pm Standardabweichung
nur 68% der gestreuten Daten umfasst
- während eine Angabe
Mittelwert $\pm 2 \times$ Standardabweichung
bereits 95% der gestreuten Daten umfasst



Erweiterte Messunsicherheit und Konfidenzniveau

- Messunsicherheiten implizieren: Messwert \neq wahrer Wert
- Konfidenzintervall:
 - Wertebereich, in dem der wahre Wert mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit liegt
 → Konfidenzniveau $1-\alpha$ (α = Irrtumsniveau)
 - häufig gewählt: 95% Konfidenz → 5% Irrtum
 - Darstellung des Intervalls: $x - k \cdot u_x \dots x + k \cdot u_x$ mit $U_x = k \cdot u_x$ erweiterte Unsicherheit
 - Faktor k = Quantil t_{n-1} der t-STUDENT Verteilung, n = Anzahl der Messungen

- Tabelle für k

$$k = t_{n_{\text{tot}}-1} \left(1 - \frac{\alpha}{2} \right)$$

in Praxis:

$k = 2$ für 95%

n	n-1	k(68%)	k(95%)	k(99%)
∞	∞	0.995	1.960	2.576
100	99	0.999	1.984	2.626
30	29	1.012	2.045	2.750
20	19	1.021	2.093	2.845
10	9	1.053	2.262	3.169
5	4	1.134	2.776	4.032
4	3	1.189	3.182	4.604
3	2	1.312	4.303	5.841

$n \rightarrow \infty$: Normalverteilung

Quantifizierung der Messunsicherheit

(für $p \times N$ Wiederholungsmessungen)

- je N Messungen in p Versuchen (bzw. N Messungen an p Tagen oder p Proben)

- Versuchs- und Gesamtmittelwerte:
$$\bar{x}_i = \frac{1}{N} \sum_j x_{i,j} \qquad \bar{x} = \frac{1}{p \cdot N} \sum \sum x_{i,j}$$

- Streuung bzgl. Wiederholbarkeit:
$$s_{\text{repeat}}^2 = \frac{1}{p(N-1)} \sum \sum (x_{i,j} - \bar{x}_i)^2$$

- Laborpräzision:
(engl.: *intermediate precision*)
$$s_{\text{ip}}^2 = \frac{1}{p \cdot N} \sum \sum (x_{i,j} - \bar{x}_i)^2 + \frac{1}{p-1} \sum (\bar{x}_i - \bar{x})^2$$

- Variation zw. den Versuchen:
$$s_{\text{btw}}^2 = s_{\text{ip}}^2 - s_{\text{repeat}}^2$$

- (Gesamt-)Unsicherheit:
$$u_{\text{tot}}^2 = \frac{s_{\text{repeat}}^2}{p \cdot N} + \frac{s_{\text{btw}}^2}{p} + \dots$$

- für kleine p kann s_{btw} oft nur abgeschätzt werden (nicht gezeigt)
- die Unsicherheit kann außerdem um bekannte Beiträge zu systematischen Abweichungen etc. ergänzt werden (→ Gesamtunsicherheit)

Fehlerfortpflanzung

- eine Größe y wird aus n Größen x_j berechnet

- Fehlergrenzen von y
aus den Fehlergrenzen in x_j :

$$\Delta y = \sum \left| \frac{\partial y}{\partial x_j} \right| \cdot \Delta x_j$$

- Unsicherheit in y (bzgl. Präzision)
aus den Unsicherheiten in x_j :

$$u_y^2 = \sum \left(\frac{\partial y}{\partial x_j} \cdot u_{x_j} \right)^2$$

- oft werden zur Berechnung von y Messwerte und Stoffdaten benötigt; dann können nur die Fehlergrenzen von y abgeschätzt werden

- Lösung für Summe:

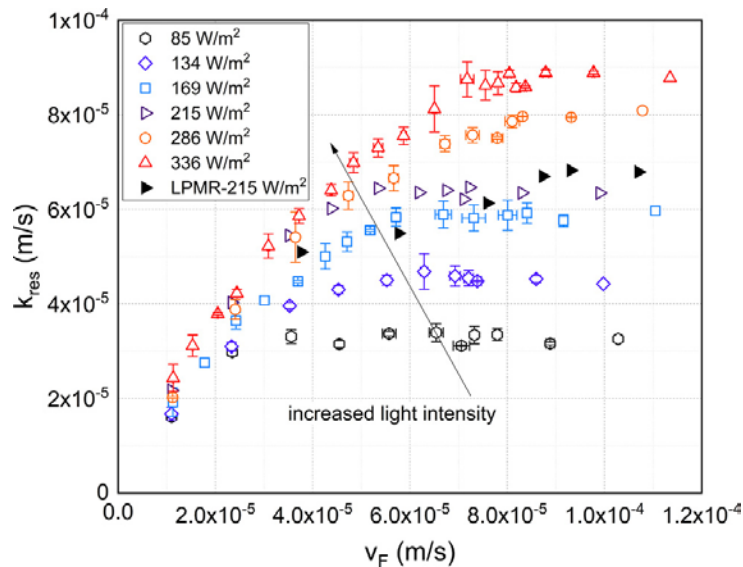
$$y = \sum a_j \cdot x_j \quad \Delta y = \sum |a_j| \cdot \Delta x_j$$

- Lösung für Potenzprodukt:

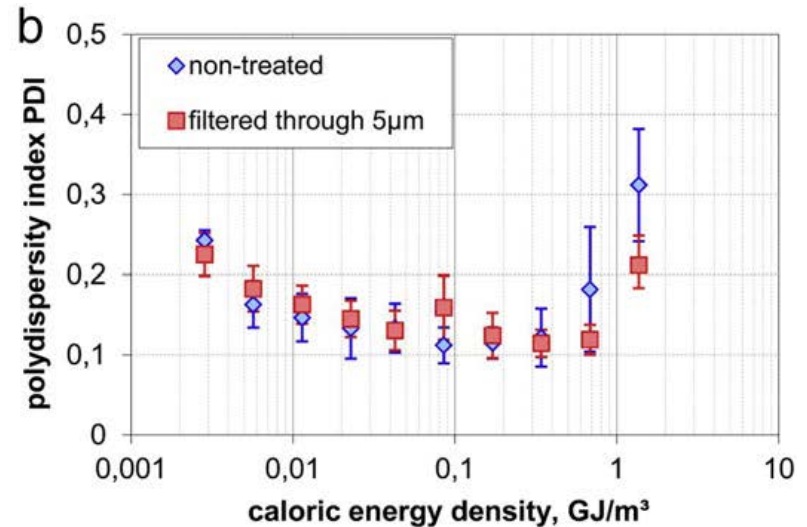
$$y = \prod x_j^{n_j} \quad \left| \frac{\Delta y}{y} \right| = \sum |n_j| \cdot \left| \frac{\Delta x_j}{x_j} \right|$$

Darstellung von Messunsicherheiten: Fehlerbalken

Phan et al., *Chem. Eng. Sci.*, 191:332-42, **2018**



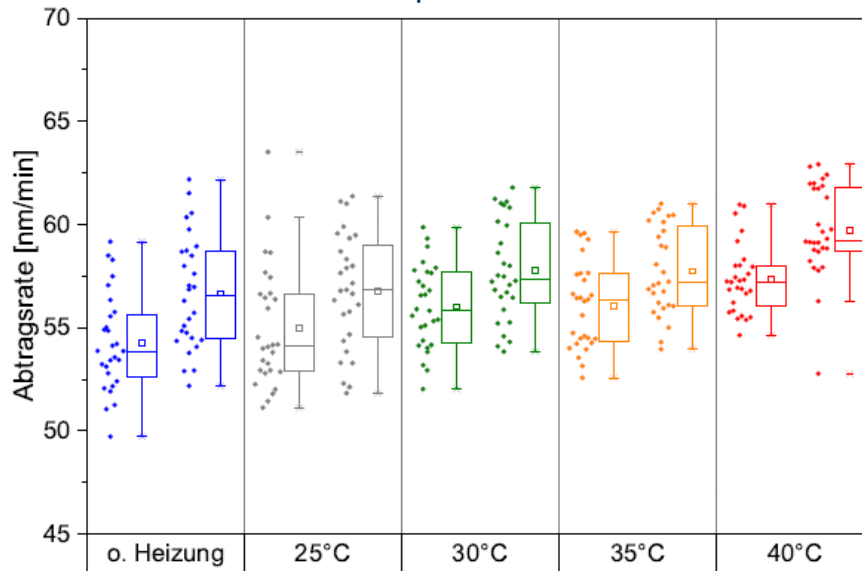
Retamal Marín et al., *Powder Technol.*, 318:451, **2017**



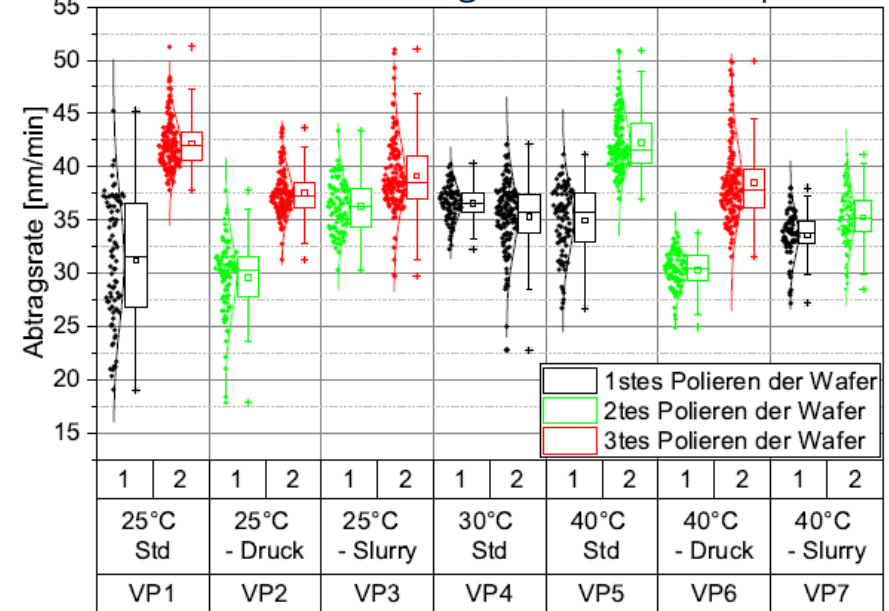
- Fehlerbalken entlang Abszisse und/oder Ordinate
- Länge stets angeben, z.B.
 - 1-fache Standardabweichung der Wiederholpräzision (68% Konfidenz)
 - 2-fache Standardabweichung der gesamten Messunsicherheit (95% Konfidenz)

Darstellung von Messunsicherheiten: Box-plot etc.

Streudaten und Box-plot



Streudaten, Verteilungskurve und Box-plot



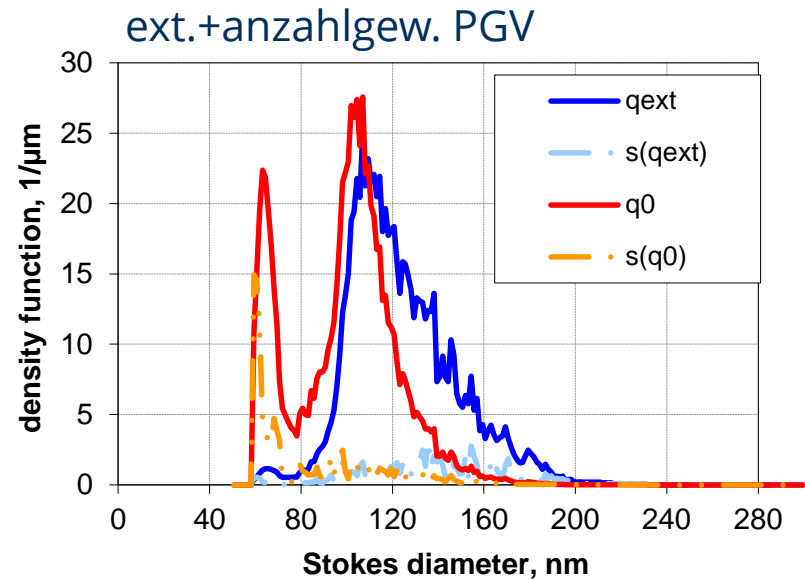
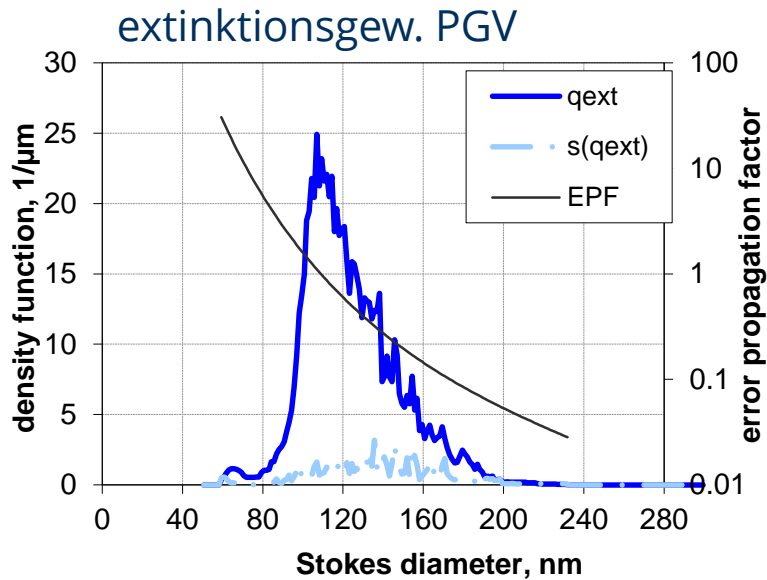
- aus: J. Naue, Diplomarbeit, TU Dresden, 2016.
- *box-plot* = Abbildung der Quantile
 - Linienbegrenzung: (Abschätzung von) minimaler und maximaler Wert
 - Box: 25%, 50% und 75%-Quantil, außerdem Mittelwert

6.4 Messunsicherheit bei der Partikelgrößenanalyse

– Fehlerfortpflanzung bei Mengenartkonversion –

Fehlerfortpflanzung bei Mengenartkonversion

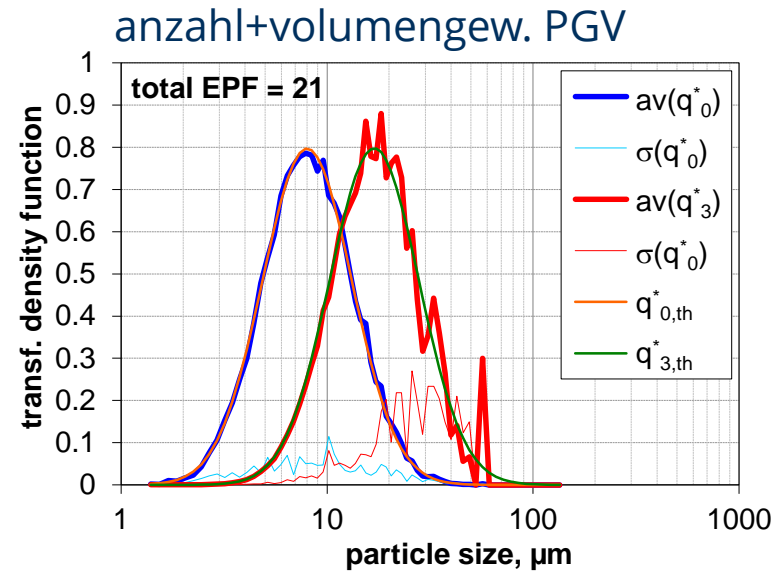
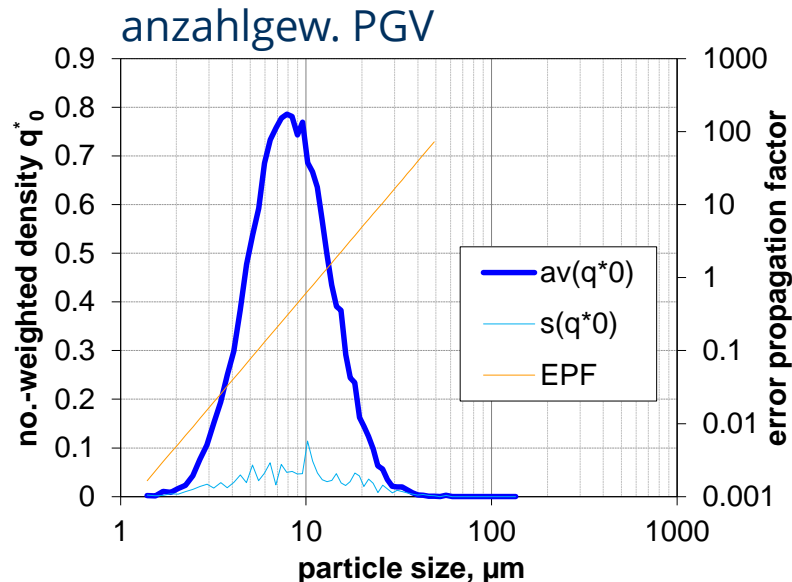
Beispiel: q_{ext} in q_0 für Zentrifugationsanalyse



- polydisperse SiO_2 -Suspension
- bei der Umrechnung q_{ext} in q_0 werden die Fehler am unteren Ende der PGV verstärkt

Fehlerfortpflanzung bei Mengenartkonversion

Beispiel: q_0 in q_3 für Einzelpartikelzählung



- polydisperse Glaskugeln
- bei der Umrechnung q_0 in q_3 werden die Fehler am oberen Ende der PGV verstärkt

6.5 Messunsicherheit bei der Partikelgrößenanalyse

– Ausgewählte Fragestellungen –

Praxisfragen mit Bezug zur Messunsicherheit

Auswahl

- ¿Liegen die dispersen Eigenschaften eines Produktes innerhalb der Spezifikation?
- ¿Lässt sich das Material mit hinreichender Sicherheit einer Substanzklasse zuordnen / nicht zuordnen?
- ¿Welche Dispersitätseigenschaften besitzt ein als Referenzmaterial für die Partikelmesstechnik gedachtes Stoffsystem?
- ¿Wie hoch ist die Genauigkeit meines Messgerätes bzw. funktioniert es noch einwandfrei?
- ¿Welche Genauigkeit lässt sich mit einer bestimmten Charakterisierungsmethode bei Beachtung von *Good-Practice*-Prozeduren und Stand der Technik erzielen?
- ¿Welche Probengröße wird benötigt, um eine festgesetzte Messunsicherheit nicht schon durch zufällige Schwankungen in den Stichproben zu übertreffen?

Frage: Wird die Produktspezifikation erfüllt?

- Beispiele
 - Qualitätskontrolle für Produktion
 - Warenannahme
- „Produktspezifikation“ im Fall der Partikelmesstechnik
 - für definierte Parameter der Partikelgrößenverteilung, z. B. Sauterdurchmesser, $x_{50,3}$ und $x_{99,3}$ bei Trockensiebung, Q_0 (100nm) für $x_{\text{Ferret,min}}$ aus Bildanalyse
 - spezifizierter Wert X_{spez} und zulässiger Wertebereich: $X_{\text{min}} \dots X_{\text{max}}$
- reales Produkt
 - tatsächlicher Wert des Produktmerkmals: X_{true}
 - Messwert mit erweiterter Unsicherheit: $X_{\text{mess}} \pm U_{\text{mess}}(k)$ ($k = 2$ für 95% Konfidenz)
- Auswertung → Fallunterscheidung:
 - a) $X_{\text{mess}} + U_{\text{mess}} < X_{\text{min}}$ oder $X_{\text{max}} < X_{\text{mess}} - U_{\text{mess}}$ → außerhalb der Spezifikation
 - b) $X_{\text{min}} \leq X_{\text{mess}} \pm U_{\text{mess}} \leq X_{\text{max}}$ → innerhalb der Spezifikation
 - c) ansonsten keine Aussage mit hoher Konfidenz möglich → ggf. U_{mess} reduzieren

Frage: Richtige Werte von Referenzmaterialien

- Referenzmaterial (RM)
 - in Laborproben geteiltes Material, für das in (einer) spezifizierten Eigenschaft(en) die/der richtige(n) Wert(e) bekannt ist/sind
 - das Datenblatt enthält den richtige Wert und dessen Messunsicherheit
 - erfordert minimale Unterschiede zw. den Laborproben & hohe Probenstabilität
 - Zertifiziertes Referenzmaterial (CRM): valide Charakterisierungsmethode
- Aussagekraft in Partikelmesstechnik
 - die jeweilige Messgröße muss in Hinblick auf das Dispersitätsmerkmal (z.B. X_{Stokes} , $X_{\text{Feret,min}}$ oder Sphärizität), die Mengenart und den Verteilungsparameter (z.B. Medianwert) eindeutig spezifiziert werden
 - i.d.R. muss eine SOP zur Probenpräparation mitgegeben werden
- Ermittlung
 - Vergleichsmessungen in verschiedenen Laboren (Ringversuche, *round-robin studies*) mit unterschiedlichen Geräten, Personal, Analysenproben
 - Berechnung des Mittelwerts aus allen Laboren und seiner Messunsicherheit

Referenzmaterial: Beispiel eines Zertifikates

100 nm sphärische Polystyrol-Partikel in wässriger Suspension

Thermo
SCIENTIFIC

NANOSPHERE™ SIZE STANDARDS NIST Traceable Mean Diameter

1. DESCRIPTION. These particle size standards provide accurate and traceable size calibration for particle size analysis. They are part of a series of polymer microspheres with calibrated mean diameters traceable to the Standard Meter through the National Institute of Standards and Technology (NIST). Diameters from 20 nanometers (nm) to 160 micrometers (μm) are available as aqueous suspensions in dropper-tipped vials, calibrated by photon correlation spectroscopy (PCS), transmission electron microscopy (TEM) or optical microscopy. The aqueous medium has been prepared to promote dispersion and reduce clumping of the particles. The approximate particle concentration in percent solids is given to facilitate dilution for the calibration and validation of particle analyzers. Diameters from 200 μm to 1000 μm are available as dry spheres, calibrated by optical microscopy. The certified mean diameter is traceable to NIST. Other values are for information only and should not be used as calibration values.

2. PHYSICAL DATA.
Certified Mean Diameter:
Standard Deviation:
Coefficient of Variation:
Hydrodynamic Diameter:
Microsphere Composition:
Microsphere Density:
Index of Refraction:
Approximate Concentration:

Catalog Number: 3100 and 3100A, Nominal 100 nm
100 nm \pm 3 nm, $k=2$
7.8 nm
7.8%
98 - 103 nm (PCS)
Polystyrene
1.05 g/cm³
1.59 @ 589 nm
1% solids

- Continued on page 2

CERTIFICATE OF CALIBRATION AND TRACEABILITY

This certifies that the calibrated mean diameter was transferred by transmission electron microscopy (TEM) from the National Institute of Standards and Technology (NIST) certified microspheres (Standard Reference Material 1963, 1691 or 1690).

Catalog Number: 3100 and 3100A, Nanosphere™ Size Standards
Certification Date: March 26, 2013
Certified Batch: 3100-006
Production Batch: 3100-060
Certified Mean Diameter: 100 nm
Expanded Uncertainty: \pm 3 nm, $k=2$

Saba Hashemi 07/13/2017
Saba Hashemi, Metrologist
Thermo Fisher Scientific Particle Technology



Packaging Lot # 187180

Expiration Date: JUL'20

Clinical Diagnostics
Particle Technology

46500 Kato Road, Fremont, CA 94538
(510) 979-5000 (510) 979-5002 fax

www.thermoscientific.com/particletechnology
info.microparticles@thermofisher.com

Page 1 of 2

Cert004.08

allgemeine Beschreibung
im Beispiel Hinweis, dass
Partikelgröße referenziert,
aber ohne Angabe auf das
spezifizierte Merkmal

allgemeine Stoffdaten
u.a. mit chem. Zusammen-
setzung, Partikelkonzentration,
Dichte, Brechungsindex, hydro-
dynamischen Äquivalentdurch-
messer, Verteilungsbreite

eigentliches Zertifikat
u.a. Angabe der Messtechnik
(TEM), der Messgröße ($x_{1,0}$), des
richtigen Wertes (100 nm), der
erweiterten Messunsicherheit
(3 nm) und des Verfallsdatums

Rückseite (nicht gezeigt)
Methode zur Ermittlung des
Referenzwertes, Hinweisen zu
Lagerung & Präparation sowie
zu Entsorgung & Arbeitsschutz

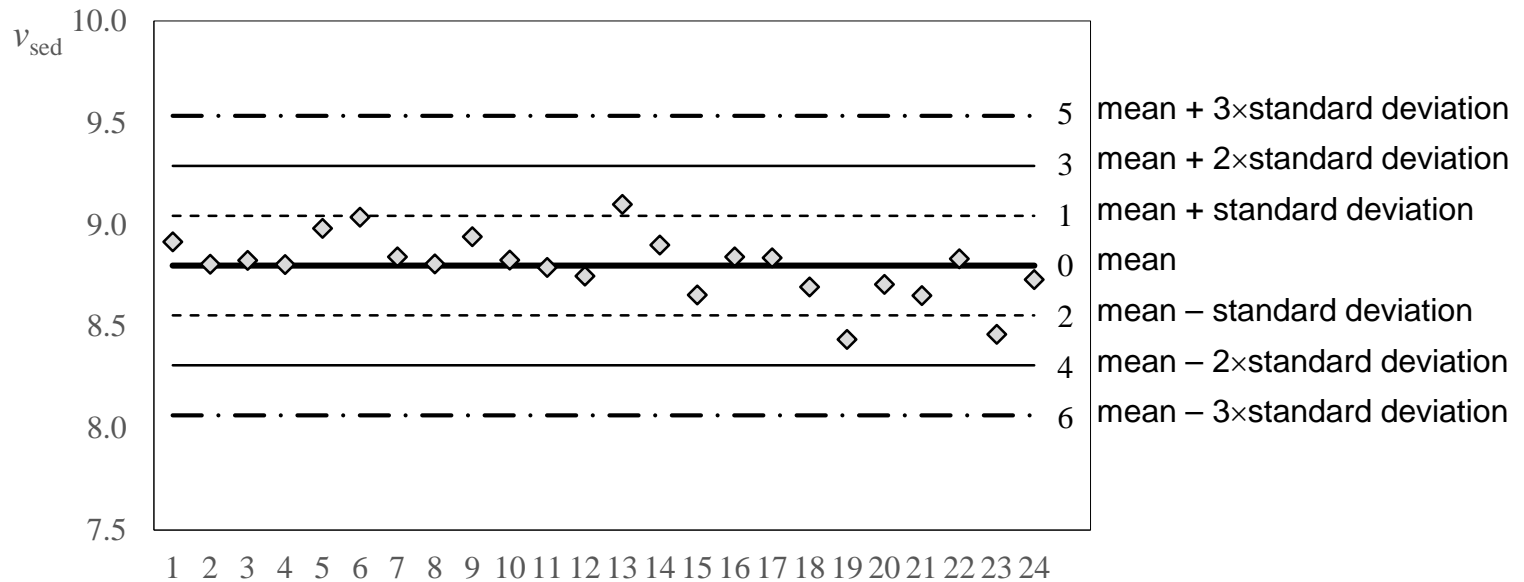
Frage: *Wie genau misst mein Messgerät?*

- Gegenstand der Untersuchung
 - Streuung der Messdaten und systematische Messabweichungen
 - i.d.R. für die „mittlere“ Partikelgröße eines eng verteilten Referenzmaterials
 - z.T. für Größe und Mengen der Einzelfraktionen multidisperser Systeme*
 - z.T. für Quantile breit verteilter Referenzmaterialien
- Anlass
 - Übergabe / Inbetriebnahme eines Messgerätes
 - dessen regelmäßige Qualifizierung (wenigstens einmal pro Jahr)
- Vorgehen
 - Messung von Referenzmaterialien mit unterschiedlicher Feinheit (zur Abdeckung des gesamten Messbereiches)
 - Bewertung von Datenstreuung und Abweichung vom referenzierten Werten
 - entweder an Wiederholungsmessung oder an Sequenz von Einzelmessungen
 - anhand der originalen oder standardisierten Messwerte ($z = (\bar{x}_{\text{mess}} - x_{\text{ref}}) / s_{x,\text{mess}}$)
 - grafische Dokumentation als Shewhart-Regelkarte (d.h. in chronol. Reihenfolge)

* Mischungen aus monodispersen bzw. eng verteilten Partikelsystemen

Shewhart-Regelkarte

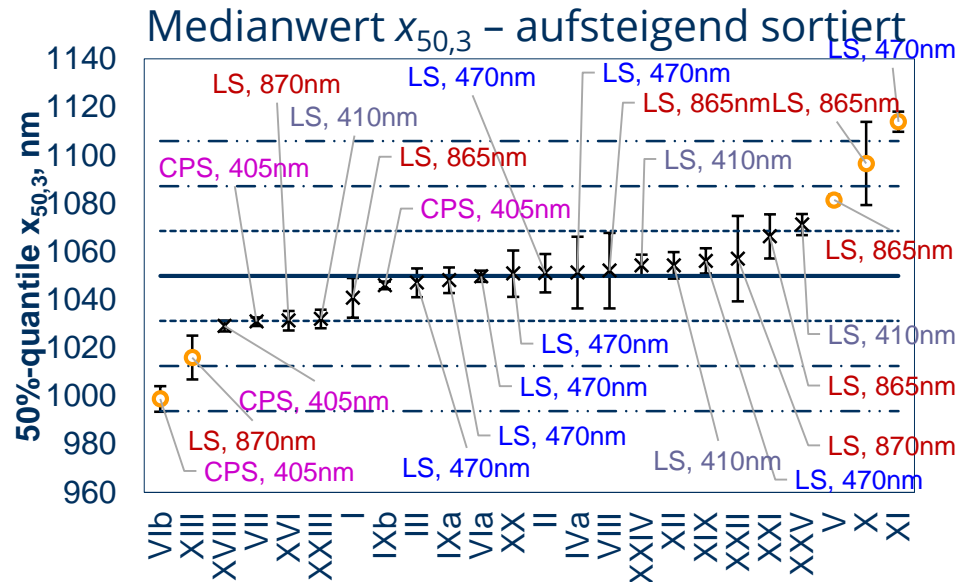
Beispiel: Qualifizierung eines Gravitations sedimentometers (ISO 13317-1:2024)



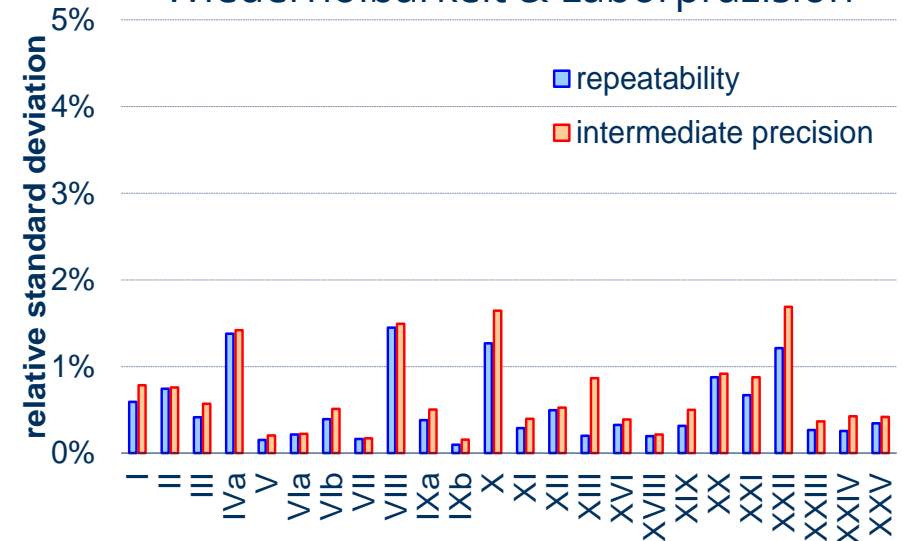
- photometrisches Gravitations sedimentometer
- Messung der Mediansinkgeschwindigkeit über einen Zeitraum von 4 Monaten
 - 3 Personen, 2 Sätze an Messbedingungen, pro Tag nur eine Messung
- Walter Andrew Shewhart (1891-1967): „Vater“ der statistischen Qualitätssicherung

Frage: Genauigkeit von Charakterisierungsmethoden

Ringversuch für Zentrifugationsanalyse – Betrachtung von $x_{50,3}$



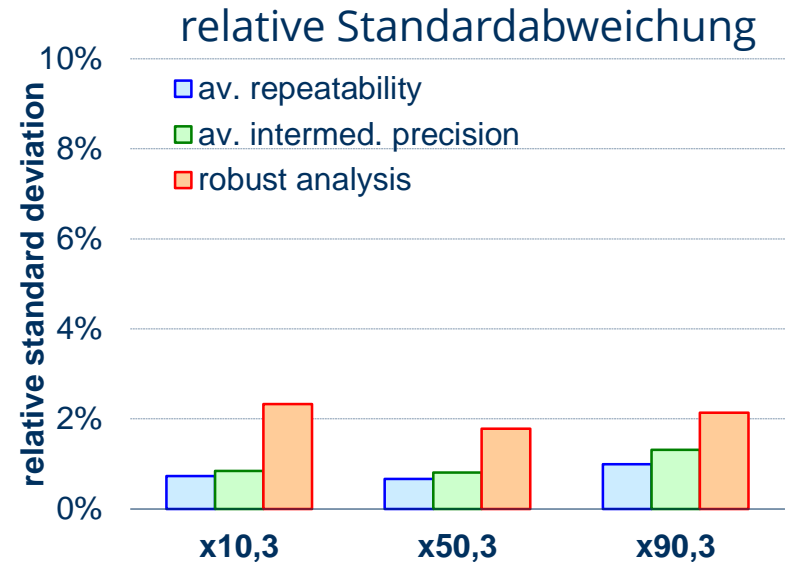
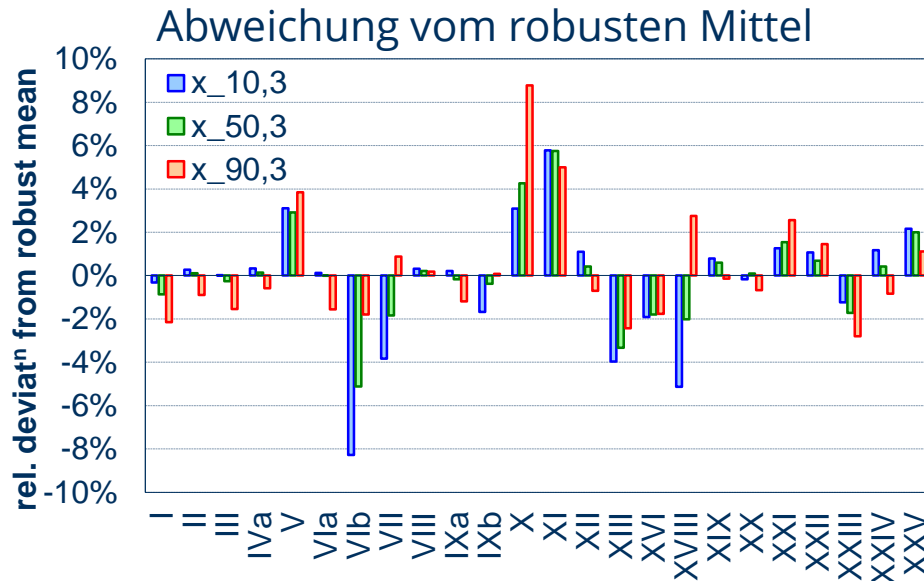
Wiederholbarkeit & Laborpräzision



- horizontale Linien für $x^* \pm k \cdot s^*$, mit x^* & s^* robustes Mittel & Std.abw. (ISO 13528)
- orange Symbole = “Ausreißer” aus robuster Analyse
- keine “echten” Ausreißer (hinsichtl. Datenstreuung und Abweichung vom Mittel)
- relativ geringe Variation bzgl. der Wiederholbarkeit und Laborpräzision (< 2%)

Frage: Genauigkeit von Charakterisierungsmethoden

Ringversuch für Zentrifugationsanalyse – Betrachtung von $x_{50,3}$



- Abweichung vom robusten Mittel ist ähnlich für $x_{10,3}$ & $x_{50,3}$, für $x_{90,3}$ z.T. größer
→ Variation zw. Geräten betrifft Lage der PGV und Grobpartikelgehalt
- geringe Std.-abw. bzgl. Wiederholbarkeit und Laborpräzision (ca. 1%)
- robuste Std.-abw. bzgl. Variation zw. Geräten beträgt ca. 2% für die 3 Quantile
(zum Vergleich: Homogenität → < 0.25%)

Frage: Mindestprobenumfang

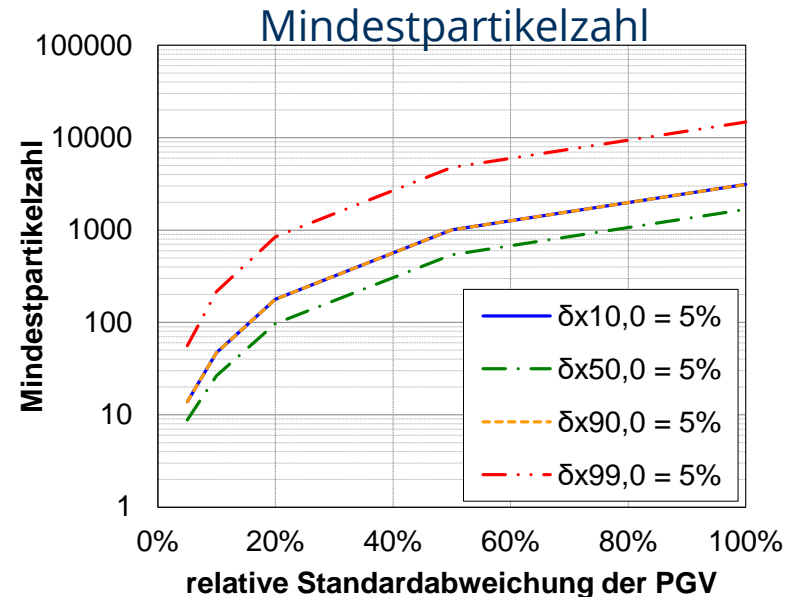
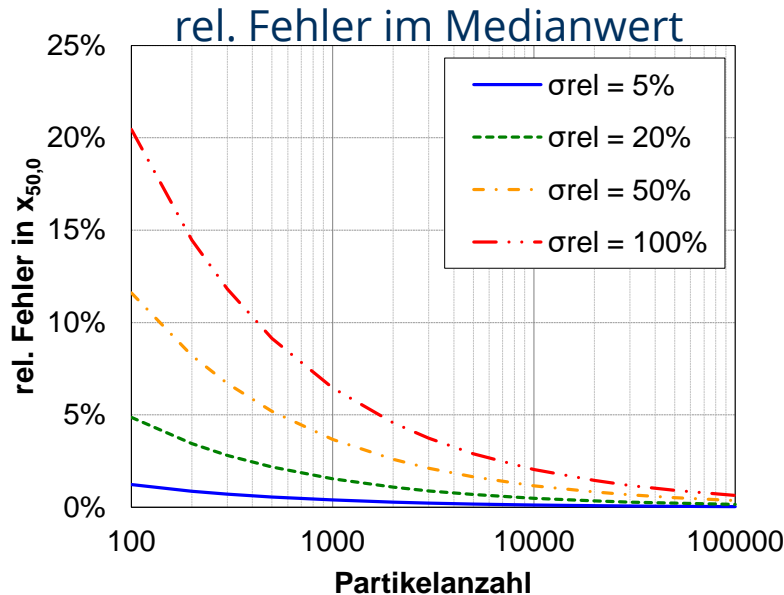
- Problem:
 - Unsicherheit der gemessenen Verteilungsparameter ist abhängig von Probenumfang (Minimum → Grundgesamtheit, Maximum → 1 Partikel)
 - Unsicherheit resultiert aus Probenahme, Probeteilung und ...
... diskreter Natur der Partikel
- Beispiel:
 - Größenklasse j in Grundgesamtheit mit $\Delta Q_{0,j} = 1\%$
 - Messproben enthalten insgesamt 10^6 Partikel
 - Erwartung für Größenklasse j : 10^4 Partikel
 - Realität: stochast. Schwankung mit Std.-abw. von 10^2 Partikel (POISSON-Statistik)
- Abschätzung der Messunsicherheit und des Mindestprobenumfangs ($20\% \leq Q \leq 80\%$)

$$\text{– für } Q_0: \quad u_{\text{diskret}}(Q_0) = \frac{k}{\sqrt{n}} \sqrt{Q_0(1-Q_0)} \quad \rightarrow \quad n_{\text{min}} = \frac{k^2}{u_{\text{diskret}}^2} Q_0(1-Q_0)$$

$$\text{– für } x_{P,0}: \quad u_{\text{diskret}}(x_{P,0}) \approx \frac{k}{q_0(x_{P,0})\sqrt{n}} \sqrt{P(1-P)} \quad \rightarrow \quad n_{\text{min}} \approx \frac{k^2}{u_{\text{diskret}}^2 \cdot q_0^2(x_{P,0})} P(1-P)$$

Mindestprobenumfang

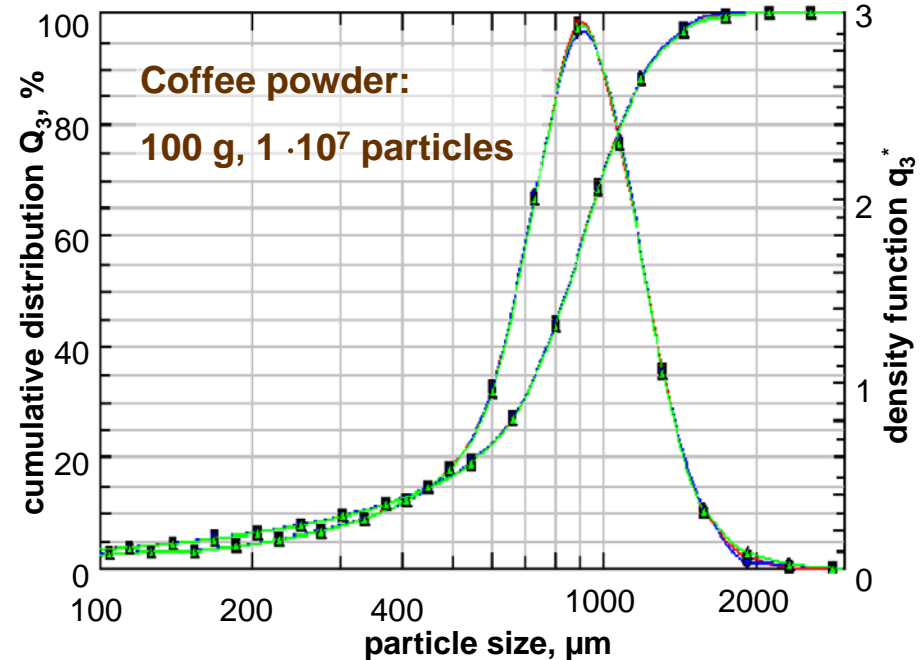
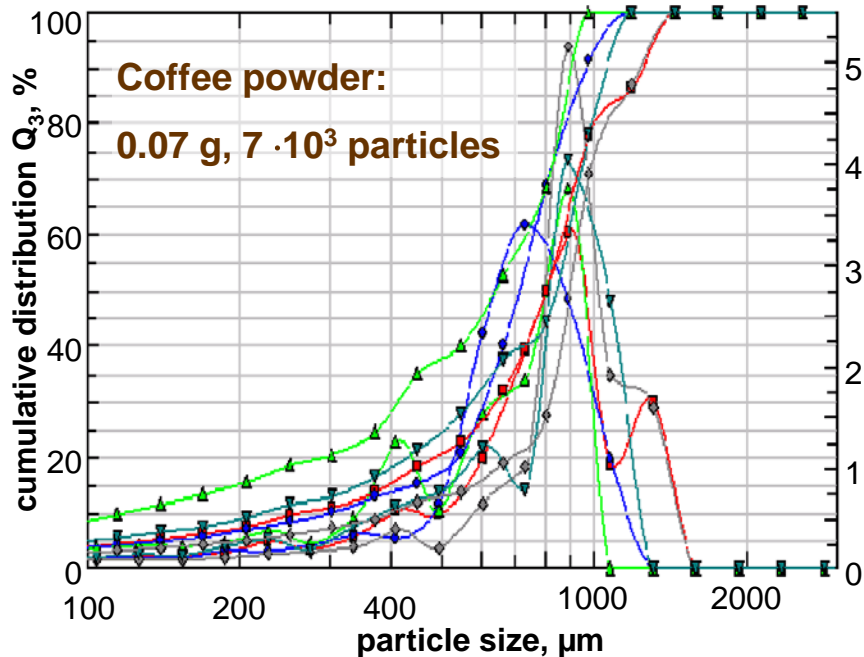
Beispiel für Logarithmische Normalverteilung



- die aus stochastischer Anzahlschwankung resultierende Unsicherheit in den Quantilen ist abhängig vom Verteilungstyp und der Breite der Verteilung
- je breiter die Verteilung des größer der erforderliche Probenumfang
- bei gegebener Probenzahl ist der abs. Fehler in Q_0 an den Rändern am geringsten, aber der relative Fehler in den Quantilen an der Rändern am höchsten

Mindestprobenumfang

Bestimmung der massengewichteten PGV aus Bildanalyse / Zählmethoden



- Bildanalyse von Kaffeepulver – Einfluss des Probenumfangs
- Witt et al. Proceedings of PARTEC 2007, Nürnberg, 27.-29.03.2007

6.6 Messunsicherheit bei der Partikelgrößenanalyse

– *Literaturverweise* –

Literatur zum Weiterlesen

Messunsicherheit bei der Partikelgrößenanalyse

Bücher und Buchkapitel:

- H. Hovind u.a., *Interne Qualitätskontrolle, Handbuch für Chemische Laboratorien*; Nordtest Tech. Rep. 569, 4th ed.; Nordic Innovation Centre, Oslo, **2011**;
http://www.nordtest.info/wp/wp-content/uploads/2012/01/NT_TR_569_ed4_Laborinterne-Qualitätskontrolle-Trollbuch.pdf

Normen und Artikel:

- *DIN ISO 5725 Reihe*, Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen
- *DIN ISO 5725-3:2003*, Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 3: Präzisionsmaße eines vereinheitlichten Messverfahrens unter Zwischenbedingungen.
- *ISO / IEC Guide 98-3:2008*, Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)
- F. Babick, C. Ullmann, Error propagation at the conversion of particle size distributions. *Powder Technol.*, 301:503-510, **2016**. [doi:10.1016/j.powtec.2016.06.039](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.06.039)